N° D'ORDRE
181

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Charles BERTRAND

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur-Chimiste I. C. T.
Docteur de l'Université de Toulouse

1re THÈSE. - RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION ET SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE NOUVELLES SUBSTANCES ORGANIQUES COLORÉES DOUÉES DU POUVOIR ROTATOIRE.

2me THÈSE. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Février 1962 *devant la Commission d'examen :*

MM. BEDOS, *Président*

MIGNONAC (invité)
TRICHÉ
ORLIAC
} *Examinateurs*

IMPRIMERIE DU SUD
24, RUE DE NÉGRENEYS
TOULOUSE

1961

N° D'ORDRE
181

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Charles BERTRAND
Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur-Chimiste I. C. T.
Docteur de l'Université de Toulouse

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1re THÈSE. - RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION ET SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE NOUVELLES SUBSTANCES ORGANIQUES COLORÉES DOUÉES DU POUVOIR ROTATOIRE.

2me THÈSE. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Février 1961 *devant la Commission d'examen :*

MM. BEDOS, *Président*
MIGNONAC (invité)
TRICHÉ
ORLIAC
Examinateurs

IMPRIMERIE DU SUD
24, RUE DE NÉGRENEYS
TOULOUSE

1961

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

TABLEAU DU PERSONNEL

ADMINISTRATION

MM.	Durand	Doyen.
	Combes	Assesseur.

HONORARIAT

MM.	Camichel	Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
	Capdecomme	Doyen honoraire.
	Deltheil	Recteur honoraire, Doyen honoraire.
	Dupouy	Doyen honoraire, Membre de l'Institut. Directeur général honoraire du CNRS.
	Jacob	Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
	Mignonac	Professeur honoraire.

PROFESSEURS

MM.	Deltheil	Calcul différentiel et intégral.
	Vandel	Zoologie, Membre de l'Institut.
	Cathala	Chimie Physique et Electrochimie.
	Escande	Mécanique des Fluides, Membre de l'Institut.
	Jacques	Mathématiques générales.
	Dupouy	Physique, Membre de l'Institut.
	Gaussen	Botanique, Correspondant de l'Institut.
	Castéras	Géologie.
	Bedos	Chimie.
	Capdecomme	Minéralogie.
	Dupin	Radioélectricité.
	Teissié-Solier	Electrotechnique.
	Nouvel	Biologie générale.
	Gallais	Chimie.
	Durand	Physique.
	Fert	Physique.
	Diehl	Agronomie.
	Combes	Mécanique rationnelle et appliquée.
	Lesbre	Chimie organique.
	Blaizot	Physiologie.
	Brunel	Physiologie végétale.
	Morquer	Cryptogamie.
	Huron	Mathématiques appliquées.
	Fouché	Physique du Globe.
	Margulis	Pédologie.
	Triche	Chimie analytique et Spectrographie.
	Pasqualini	Mathématiques.
	Ledoux	Zoologie appliquée.
	Rivals	Agriculture.
	Perrier	Physique.
	Mathis	Chimie.
	Orliac	Géochimie et Minéralogie.
	Lafourcade	Physique.
	Angelier	Zoologie.
Mlle	de Ferre	Botanique.
MM.	Farran	Minéralogie et Géotechnique.
	Laudet	Physique théorique et Calcul numérique.
	Serfaty	Biologie animale.
	Nougaro	Hydraulique générale et appliquée.
	Lagasse	Electrotechnique.
	Gardy	Génie chimique.
	Blanc	Physique nucléaire.
	Birebent	Electronique appliquée.
	Voigt	Chimie minérale.
	Leredde	Botanique.
	Lelubre	Géologie.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	Bayet	Physique.
	Boughon	Mathématiques.
	Gouyon	Mathématiques générales.
	Lacroix	Techniques agricoles.
	Hamant	Botanique.
Mme	Brunel	Physiologie végétale.
MM.	Gautier	Physique propédeutique.
	Gaumont	Zoologie.
Mlle	Berducou	Physiologie végétale.
M.	Masdupuy	Chimie propédeutique.

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	Lalagüe	Mathématiques.
	Blanchard	Mathématiques.
	Lascombes	Botanique.
	Maroni	Chimie.
	Secondat	Zootechnie et Hydrobiologie appliquée.
	Miquel	Chimie propédeutique.
	Picca	Physique.
	Raynaud Pierre	Physiologie animale.
	Gerber	Mécanique des Fluides.
	Asselineau	Chimie biologique.
	Méric	Mathématiques appliquées.
	Colin	Physique.
	Beetschen	Biologie générale.
	Pulou	Minéralogie.
	Martin	Physiologie végétale.
	Lacoste	Electrotechnique.
	Agid	Physiologie.
	Bonnet	Maître de conférences adjoint.

CHARGE DE COURS

M.	Paloque	Astronomie.

CHARGE DE CONFERENCES

M.	Bouïgue	Astronomie.

SECRETARIAT

M.	Argilas	Secrétaire Principal.

A TOUTE MA FAMILLE

A MES MAITRES

MONSIEUR PIERRE BEDOS

et

MONSIEUR GEORGES MIGNONAC

INTRODUCTION

En 1860, *BIOT* (1), *étudiant les propriétés des corps actifs sur la lumière polarisée, signalait l'importance des mesures de dispersion rotatoire et considérait cette propriété comme aussi caractéristique que le pouvoir rotatoire lui-même. COTTON, en* 1896 (2), *montra que la dispersion rotatoire des corps actifs colorés diffère systématiquement, dans le spectre visible, de celle des liquides incolores. Ce type de variation du pouvoir rotatoire dans la région d'absorption, accompagné de l'apparition du dichroïsme circulaire, prit le nom d'effet COTTON et fit l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux aussi bien dans la région ultraviolette que dans le spectre visible.*

Dans l'ultraviolet, des études comparatives intéressantes ont pu être effectuées, malgré les difficultés d'investigation dans ce domaine, grâce à l'existence d'un très grand nombre de corps incolores doués du pouvoir rotatoire. Entre autres, les travaux de J. P. MATHIEU sur quelques dérivés du camphre (3) *et ceux de DJERASSI sur les stéroïdes* (4) *montrent l'importance de ces recherches pour l'étude de la structure des corps actifs.*

Dans le domaine visible, le champ d'étude se trouve beaucoup plus limité, car les substances présentant à la fois l'activité optique et la couleur ne sont pas très répandues. Les travaux les plus importants dans ce domaine ont porté, en effet, sur des corps dont la couleur est due à la présence d'un métal dans la molécule; c'est le cas des complexes de Werner (5), *des dérivés métalliques des acides tartrique, malique, lactique, de l'hydroxyméthylène camphre et du nitrocamphre* (6).

Par contre les composés strictement organiques présentant à la fois l'activité optique et la couleur, tels que la camphoquinone et sa phénylhydrazone (7), *les nitrosites de caryophyllène et de bornylène* (8) *et quelques xantho-*

génates (9) ont surtout fait l'objet de recherches isolées; la nature de ces substances se prêtant mal à des modifications systématiques de leur structure, on conçoit difficilement la possibilité d'études comparatives étendues.

A notre connaissance, il ne semble pas exister de famille importante de telles substances présentant entre elles des analogies de constitution et permettant, par leur activité optique et leur couleur, l'obtention de l'effet Cotton dans le spectre visible. Il nous a paru intéressant d'étendre les possibilités d'étude de ce phénomène à une série de corps nouveaux pouvant se prêter par substitutions à des variations notables de l'asymétrie de la molécule. Au cours de nos recherches, nous avons obtenu de telles substances dans la série du camphre.

Dans la première partie de ce travail, nous exposerons les résultats de nos recherches sur la condensation de quelques dérivés substitués du camphre avec les sels de diazonium de bases simples (aniline, toluidines, nitranilines, naphtylamines); après l'exposé des préparations, suivi de la description sommaire des dérivés azoïques colorés obtenus, un chapitre sera réservé à l'étude de leur constitution. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de leurs propriétés optiques : absorption, dispersion rotatoire, dichroïsme circulaire.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire et sous la direction de Monsieur le Profeseur BEDOS. Que notre cher Maître veuille bien trouver ici l'expression de notre très vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Notre reconnaissance et nos remerciements s'adressent aussi à notre Maître, Monsieur le Professeur MIGNONAC, à qui nous devons notre orientation vers la recherche et qui a bien voulu nous faire l'honneur de s'associer au jury.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur le Profeseur TRICHE, qui nous a toujours réservé un accueil si bienveillant et a bien voulu mettre à notre disposition les ressources de son laboratoire.

Nous prions Monsieur le Professeur ORLIAC, qui a bien voulu faire partie du jury, de trouver ici nos remerciements respectueux.

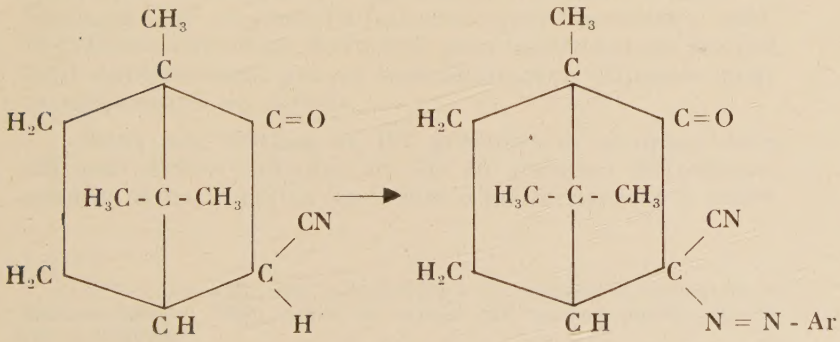
Enfin nous exprimons notre gratitude à Madame R. MATHIS pour l'aide apportée dans le domaine de la spectrographie infra rouge.

PREMIERE PARTIE

CONDENSATION DE QUELQUES DERIVES DU CAMPHRE AVEC LES SELS DE DIAZONIUM

Nous nous sommes proposé, à partir du camphre dextrogyre, de fixer sur l'atome de carbone voisin de la fonction cétone un groupement arylazoïque, pour que le chromophore, ainsi soudé sur un carbone asymétrique, participe directement à l'asymétrie de la molécule.

Le point de départ de notre travail a été la préparation de dérivés du d-camphre renfermant divers groupements électronégatifs fixés sur le carbone α (position 3), ceux-ci conférant à l'atome d'hydrogène restant une aptitude réactionnelle suffisante pour permettre la condensation avec les sels de diazonium, par exemple :



Nous avons étudié la condensation des dérivés suivants :

1° Oxyméthylène camphre et acide camphre carbonique;

2° Amido camphre;

3° Anilido camphre;

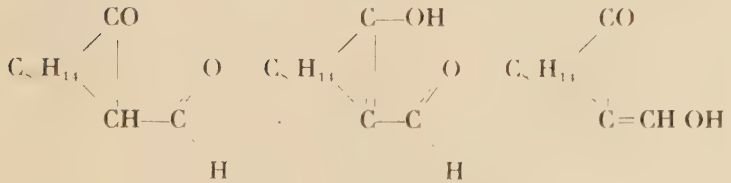
4° Cyano camphre;

5° Benzoyl camphre.

CHAPITRE I

OXYMETHYLENE CAMPHRE ET ACIDE CAMPHRE CARBONIQUE

PREPARATION DU FORMYLCAMPHRE OU OXYMETHYLENECAMPHRE (*)



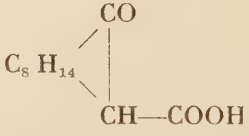
Après avoir essayé la condensation du formiate d'amyle avec le camphre sodé préparé à l'avance, nous avons préféré adopter la méthode de BISHOP, CLAISEN et SINCLAIR (10) : comme l'a fait remarquer CORNUBERT, celle-ci présente l'avantage de fournir plus facilement un produit brut suffisamment pur et immédiatement utilisable pour la préparation de dérivés.

Dans une solution de 100 grammes de camphre dans 400 cm³ d'éther anhydre, on file 15 grammes de sodium; ensuite, dans le ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux

(*) R. CORNUBERT, dans son ouvrage « Le camphre et ses dérivés », Masson Editeur, 1933, donne un exposé des travaux publiés sur la de ce composé.

et refroidi dans de la glace, on ajoute peu à peu, à l'aide d'une ampoule à robinet, 87 grammes de formiate d'amyle. Chaque addition provoque une réaction assez vive, surtout au début; lorsque tout le formiate est ajouté, on laisse la réaction se poursuivre. Après une dizaine d'heures, le sodium a presque tout disparu et le contenu du ballon est généralement pris en une gelée orangée. On reprend la masse par l'eau; après décantation, la solution du dérivé sodé de l'oxyméthylène camphre est lavée à l'éther pour la débarrasser de l'excès de camphre, puis acidulée par de l'acide chlorhydrique. Le produit ainsi purifié est extrait à l'éther, la solution est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et distillée. Le résidu se prend en une masse cristalline directement utilisable pour les condensations. Après distillation sous pression réduite ($E_{28} = 138°$), il se présente sous la forme d'un agglomérat de fins cristaux presque inodores à la température ambiante, fusibles à 80-81°, dont le pouvoir rotatoire et la mutarotation ont été étudiés par Haller (11), Pope et Read (12), Singh et Badhuri (13). Il s'altère facilement à l'air et son pouvoir rotatoire initial est fortement modifié par la présence de traces d'impuretés. Aussitôt après la distillation, le pouvoir rotatoire de nos échantillons était $[\alpha]_D = + 195°$ (alcool).

PREPARATION DE L'ACIDE CAMPHRE CARBONIQUE



La méthode pratique de préparation de l'acide camphre carbonique est celle de Baubigny (14), modifiée par Brühl (15), qui consiste à traiter le camphre sodé par l'anhydride carbonique. Initialement Baubigny préparait le dérivé sodé par action directe du sodium; Brühl a proposé de remplacer le métal par l'amidure de sodium pour éviter la réduction d'une partie du camphre en bornéol.

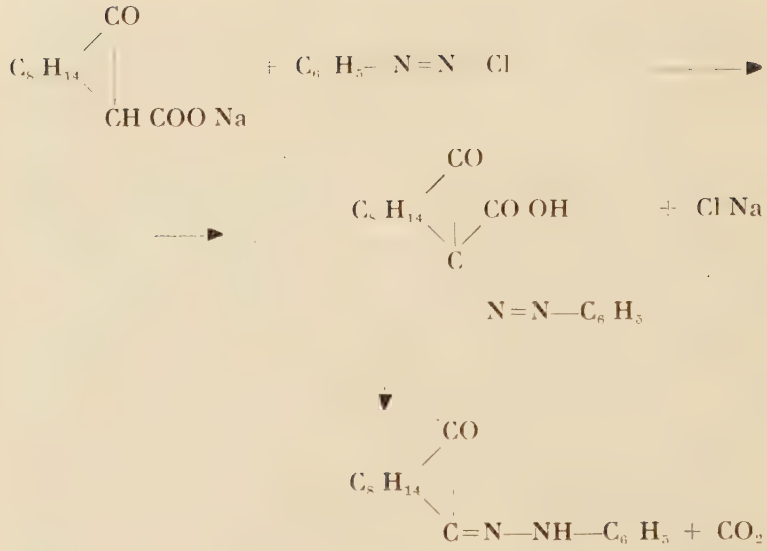
Dans une solution de 78 grammes de camphre dans 200 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 20 grs d'amidure de sodium fraîchement préparé. On chauffe le mélange à l'ébullition, en atmosphère d'azote, jusqu'à ce que le dégagement de gaz ammoniac ait pratiquement cessé, ce qui nécessite environ 4 heures (*). La solution benzénique du dérivé sodé est transvasée, toujours en présence d'azote sec, dans un autoclave, qui est mis en communication avec une bouteille d'anhydride carbonique et abandonnée sous pression durant quelques heures à froid. Par addition d'eau, le sel de sodium de l'acide camphre carbonique passe en solution aqueuse, tandis que le camphre en excès reste dans le benzène. Après décantation et lavage à l'éther, cette solution aqueuse est traitée par l'acide chlorhydrique étendu pour libérer l'acide camphre carbonique, qui est séparé par essorage, lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool à 95°. L'acide se présente sous forme de cristaux blancs fusibles à 128°; $[\alpha]_D = +\ 63°$. Le rendement est de l'ordre de 70 %.

ACTION DES SELS DE DIAZONIUM SUR L'OXYMETHYLENE CAMPHRE ET L'ACIDE CAMPHRE CARBONIQUE

Bishop, Claisen et Sinclair (loc. cit.) ont montré que l'oxyméthylène camphre, sous l'action du chlorure de phényldiazonium, engendre la phénylhydrazone de la camphoquinone.

Betti (16) a montré aussi que la solution de camphocarbonate de sodium se condense avec le chlorure de phényldiazonium, mais que, par suite de l'élimination d'anhydride carbonique, il y a transformation de l'azoïque en phénylhydrazone de la camphoquinone suivant la réaction :

(*) On peut réduire à 2 heures la durée de l'opération en agitant mécaniquement et en utilisant un solvant à point d'ébullition plus élevé (toluène).

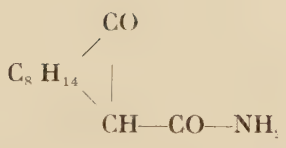


Nous avons repris l'étude de ces deux réactions en faisant varier les conditions expérimentales, plus spécialement le pH du milieu réactionnel, mais, dans tous nos essais, nous avons obtenu, comme nos prédécesseurs, la la phénylhydrazone de la camphoquinone, sans pouvoir isoler le dérivé azoïque. Par contre Haller et Minguin (24) ont pu isoler les dérivés azoïques correspondant aux esters méthylique et éthylique de l'acide camphre carbonique, mais ces composés n'ayant pu être obtenus dans un état de pureté suffisant nous n'avons pas poursuivi leur étude.

Ainsi l'oxyméthylène camphre et l'acide camphre carbonique ont été utilisés uniquement comme matières premières pour la préparation des substances décrites ci-après.

Chapitre II

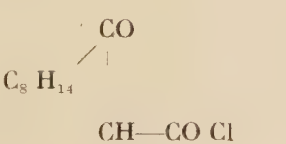
3-AMIDOCAMPHRE



Le 3-amidocamphre a été obtenu la première fois par Einhorn et Feibelmann (17) en chauffant pendant 5 heures vers 140-145°, en tube scellé, du camphocarbonate de méthyle avec une solution méthylalcoolique d'ammoniac. Glower et Lowry (18) ont préféré opérer à température plus basse (100°), en agitant, en tube scellé, l'ester avec la solution aqueuse d'ammoniac.

Pour la préparation de corps destinés à des mesures optiques, nous avons trouvé encore préférable d'utiliser une réaction s'effectuant à la température ambiante : nous avons pu mettre au point la préparation de cette amide par l'intermédiaire du chlorure de l'acide camphre carbonique, méthode qui s'est révélée avantageuse dans ce cas et qui présente, en outre, l'intérêt d'être facilement applicable à la préparation des amides substituées.

Préparation du chlorure de l'acide camphre carbonique :



Staudinger (19) a obtenu ce chlorure d'acide par action du chlorure de thionyle à froid sur l'acide camphre carbonique. Il l'a décrit comme se présentant sous la forme d'un liquide fumant à l'air humide, perdant de l'acide chlorhydrique par chauffage vers 170° sous 12 mm de Hg, en engendrant un corps de formule brute $C_{22}H_{28}O_4$.

Nous avons préparé ce chlorure d'acide de la façon suivante : dans un erlenmeyer fermé par un bouchon muni d'un tube à chlorure de calcium, on dissout 10 grammes d'acide camphre carbonique dans du benzène anhydre, puis on ajoute par petites portions 12 grammes de pentachlorure de phosphore, en agitant fréquemment, et on laisse la réaction se poursuivre pendant deux heures. La solution limpide, légèrement teintée en jaune, est lavée rapidement à l'eau glacée et séchée sur du chlorure de calcium. Pour éliminer l'oxychlorure de phosphore restant, on l'entraîne en distillant sous pression réduite en présence de xylène : on distille d'abord sous vide la majeure partie du benzène, on le remplace par du xylène, que l'on distille de même, et on répète 2 à 3 fois cette opération.

Comme Staudinger, nous avons obtenu un liquide fumant à l'air, se décomposant partiellement par chauffage sous pression réduite avant de distiller. Ce chlorure d'acide étant le produit de base de la préparation de l'amide et de l'anilide, dont les dérivés sont destinés à des études polarimétriques, il nous a paru intéressant de rechercher s'il était susceptible de régénérer l'acide avec son pouvoir rotatoire initial.

L'hydrolyse est facilement réalisable par l'eau seule, mais, pour éviter l'enrichissement de la solution en acide chlorhydrique, nous l'avons effectuée en neutralisant au fur et à mesure par une solution titrée de soude, en présence de phénolphtaléine : nous avons pu ainsi effectuer un contrôle de la pureté du produit obtenu, l'acide chlorhydrique libéré étant ensuite dosé par chlorurométrie (thiocyanate). La solution obtenue est acidulée par l'acide chlorhydrique étendu pour libérer l'acide camphre carbonique régénéré. Nous avons récupéré ainsi 91 pour 100 de l'acide mis en œuvre. Après purification dans l'alcool, son point de fusion est 128° et son pouvoir rotatoire est inchangé $[\alpha]_D = + 63°$.

PREPARATION DU 3-AMIDOCAMPHRE

Après avoir essayé sur une opération la méthode de Einhorn et Feibelmann (ester + ammoniaque) (*loc. cit.*),

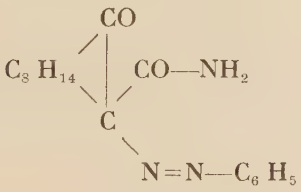
nous avons toujours préparé l'amidocamphre par action de l'ammoniac sur le chlorure de l'acide camphre carbonique.

La réaction étant très énergique, elle s'effectue très facilement à froid par action de la solution commerciale d'ammoniac sur le chlorure d'acide en solution benzénique et nous avons reconnu que la solution provenant de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide camphre carbonique peut être directement utilisée sans purification, car les produits secondaires sont éliminés dans l'excès de la solution aqueuse d'ammoniac.

Dans un ballon muni d'un agitateur et refroidi dans un bain d'eau glacée, on introduit 140 cm³ de solution commerciale d'ammoniac, puis on ajoute lentement, au moyen d'une ampoule à robinet, la solution benzénique du chlorure d'acide obtenue à partir de 7,5 g d'acide camphre carbonique et 8 g de pentachlorure de phosphore : la réaction est immédiate. Après décantation, la solution benzénique est lavée plusieurs fois à l'eau et le solvant éliminé par distillation. Après 2 à 3 cristallisations dans l'alcool ou l'acétate d'éthyle, le 3-amidocamphre se présente sous forme de beaux cristaux blancs fondant à 110-112°. Rendement = 6 g (80 %). Les échantillons obtenus présentaient, en solution alcoolique, un pouvoir rotatoire initial positif très faible (voisin de 0°), qui augmentait progressivement. Cette mutarotation a été signalée par Glower et Lowry (*loc. cit.*) : valeur initiale $[\alpha]_{5460} = + 2{,}3°$; valeur finale $[\alpha]_{5460} = + 100{,}6°$.

DERIVES AZOIQUES DE L'AMIDOCAMPHRE

3-PHENYLAZO-3-AMIDOCAMPHRE



L'amidocamphre est suffisamment soluble dans les solutions alcalines pour permettre d'effectuer sa conden-

sation avec les sels de diazonium suivant la technique habituelle, mais, dans ces conditions, nous avons obtenu principalement la phénylhydrazone de la camphoquinone, et l'amidocamphre se comporte comme l'oxyméthylène-camphre ou l'acide camphre carbonique.

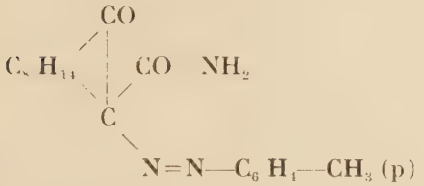
Après divers essais, nous avons reconnu qu'il est cependant possible d'orienter la réaction vers la formation de l'azoïque en effectuant la condensation en milieu neutre ou, de préférence, en milieu acétique en présence d'une quantité suffisante d'alcool pour maintenir l'amidocamphre en solution.

Dans une solution de 6 g d'amidocamphre dans 200 cm³ d'alcool à 95°, on ajoute 6 g d'acétate de sodium dissous dans le minimum d'eau et on verse ensuite, en agitant, la solution de chlorure de phényldiazonium obtenue à partir de 3 g d'aniline et 8 cm³ d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. La solution prend aussitôt une teinte jaune; après un repos d'une heure environ, une addition progressive d'eau provoque la précipitation du produit sous forme d'une masse compacte jaune qu'on sépare par essorage. Les solvants usuels (alcool, benzène, acétate d'éthyle) ne conviennent pas pour les premières cristallisations et nous avons dû employer soit le nitrométhane, soit des mélanges de ligroïne et de tétrachlorure de carbone. Après une dernière cristallisation dans l'alcool, le phénylazo-amidocamphre se présente sous forme de cristaux orangés fondant à 117°. $[\alpha]_D = -95°$ (alcool). Rendement 70 %.

Dosage d'azote (Dumas) et Cryoscopie :

	N %	M
Trouvé	13,85	294
Calculé pour $C_{17}H_{21}O_2N_3$	14,04	299
Calculé pour $C_{16}H_{20}ON_2$ (phénylhydrazone)	10,93	256

3-p-TOLYLAZO-3-AMIDOCAMPHRE



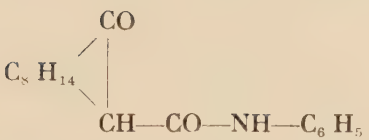
Comme dans le cas précédent, on doit opérer en milieu légèrement acétique pour éviter la formation de tolylhydrazone de la camphoquinone. 2,7 g de p-toluidine, dissous dans 12 cm³ d'un mélange en parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau, sont diazotés par 2 g de nitrite de sodium en solution à 20 %. Ce réactif est ensuite versé dans une solution hydroalcoolique contenant 5 g d'amidocamphre et 5 g d'acétate de sodium. Après un quart d'heure d'agitation, le produit commence à se séparer sous forme d'une masse poudreuse ou parfois résineuse. Une heure après, on essore le précipité et on le dissout dans l'alcool à 95°. Après une série de cristallisations, les cristaux jaunes obtenus fondent à 175°; $[\alpha]_D = -93°$ (alcool).

Dosage d'azote (Dumas) :

N %	Trouvé	Calculé
	13,33	13,40

Chapitre III

3-ANILIDOCAMPHRE



A notre connaissance, cet anilide n'a pas encore été décrit. Nous l'avons obtenu par action de l'aniline sur le chlorure de l'acide camphre carbonique préparé d'après la technique exposée précédemment.

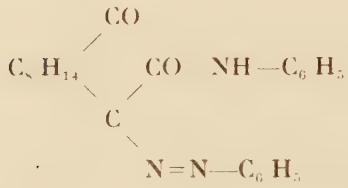
Il n'est pas nécessaire d'isoler celui-ci : sa solution benzénique, simplement lavée 2 à 3 fois à l'eau glacée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre, est additionnée progressivement de la quantité calculée d'aniline (2 mol) à la température ambiante. Lorsque la réaction est terminée, on lave le produit avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique, pour extraire le chlorhydrate d'aniline, ensuite avec une solution de bicarbonate de sodium, pour éliminer éventuellement une trace d'acide camphre carbonique provenant de l'hydrolyse du chlorure d'acide inutilisé et on termine cette purification par lavage à l'eau. Après séchage de la solution sur du sulfate de sodium anhydre, le benzène est éliminé par distillation sous pression réduite et le résidu, constitué par une masse pâteuse, est repris par l'alcool éthylique; après trois cristallisations, le 3-anilidocamphre se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 48°; $[\alpha]_D = + 62°$.

Dosage d'azote (DUMAS) :

N %	Trouvé	Calculé
	5,12	5,11

DERIVES AZOIQUES DE L'ANILIDOCAMPHRE

3-PHENYLAZO-ANILIDOCAMPHRE



La condensation du chlorure de phényldiazonium avec l'anilidocamphre en solution alcaline nous a fourni la phénylhydrazone de la camphoquinone. Comme dans le cas de l'amidocamphre, pour obtenir le dérivé azoïque, nous avons dû opérer en milieu hydroalcolique, en présence d'acide acétique.

3 g d'aniline dissous dans 8 cm³ d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau sont diazotés par 4,3 g de nitrite de sodium (sol. à 20 %). Le sel de diazonium est ensuite versé dans une solution hydroalcoolique contenant 8,7 g d'anilide et 6 g d'acétate de sodium. Il se forme rapidement un précipité jaune qu'on essore à la trompe et fait cristalliser dans un mélange d'acétone et d'alcool méthylique. Après trois cristallisations, les cristaux jaunes de 3-phénylazo-anilidocamphre fondent à 126° ; $[\alpha]_D = -84°$.

La richesse en azote du phénylazo-anilidocamphre (11,2 %) étant très voisine de celle de la phénylhydrazone de la camphoquinone (10,93 %), le dosage de cet élément dans le produit obtenu ne permet pas de savoir lequel des deux dérivés s'est formé. Par contre la détermination de sa masse moléculaire montre nettement que le groupement

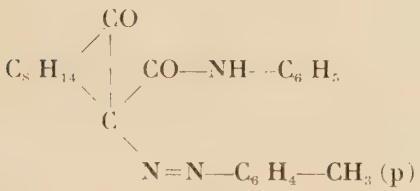
anilido n'a pas été éliminé, ce qui permet de conclure à la formation du dérivé azoïque.

Cryoscopie dans le benzène :

Masse moléculaire trouvée	371
Calculée pour $C_{23}H_{25}O_2N_3$ (azoïque)	375
Calculée pour $C_{16}H_{20}ON_2$ (phénylhydrazone)	256

⁂

3-p-TOLYLAZO-3-ANILIDOCAMPHRE



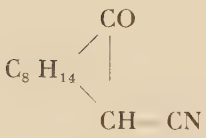
1,1 g de p-toluidine est dissous dans de l'acide chlorhydrique (3 cm³) étendu d'un volume égal d'eau et diazoté par 0,9 g de nitrite de sodium (solution à 20 %). Dans la solution hydroalcoolique contenant 2,7 g d'anilide et 3 g d'acétate de sodium, on verse, en agitant, la solution de chlorure de p-tolyldiazonium. Il se forme rapidement un précipité jaune qu'on essore et fait cristalliser dans l'alcool à 95°. Le p-tolylazo-anilidocamphre se présente sous forme de lamelles jaunes brillantes fondant à 132°, $[\alpha]_D = -63{,}7°$

Cryoscopie dans le benzène :

Trouvé	Calculé
386	389

Chapitre IV

3-CYANOCAMPHRE



Le cyanocamphre a été obtenu la première fois en 1878 par Haller (20) en faisant agir le cyanure de mercure sur le camphre sodé en solution benzénique. Le cyanure de mercure a été remplacé d'abord par le cyanogène, ensuite par le chlorure de cyanogène : un historique de la mise au point de cette méthode par fixation directe du groupement nitrile sur le camphre a été exposé par L. Palfray (21).

D'autre part Bishop, Claisen et Sinclair (22), puis Lapworth (23) ont mis au point une méthode consistant à déshydrater l'oxime du formylcamphre :

Après avoir essayé les deux méthodes, les échantillons de cyanocamphre des deux origines présentant le même pouvoir rotatoire, nous avons adopté la deuxième.

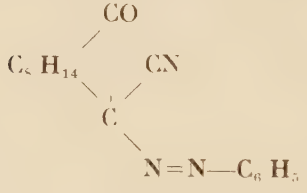
On prépare une solution alcaline d'oxyméthylène-camphre en chauffant dans un ballon, au bain-marie, l'oxy-

méthylène-camphre (1 mol) avec de la soude (2 mol) et deux à trois fois leur poids d'eau; lorsque le liquide est devenu homogène, on le laisse refroidir et on ajoute en une fois une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol) dans le minimum d'eau. Ce ballon, muni d'un petit réfrigérant à reflux, est ensuite chauffé au bain-marie : quelques minutes après, une réaction assez violente s'amorce; on retire aussitôt le ballon du bain-marie et on le refroidit énergiquement sous un courant d'eau. Dès que la réaction s'est calmée, on chauffe à nouveau le ballon sur le bain-marie bouillant pendant 5 minutes. Par refroidissement, le produit se prend en une masse compacte; il est préférable de verser le liquide dans un bécher plein d'eau avant sa solidification. Le produit insoluble jaunâtre est essoré, lavé soigneusement à l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool. Le rendement est voisin du rendement théorique.

Le cyanocamphre fond à 127-128° et se présente sous forme de fines aiguilles blanches; $[\alpha]_D = + 44°$.

DERIVES AZOIQUES DU CYANOCAMPHRE

3-PHENYLAZO-3-CYANOCAMPHRE



HALLER et MINGUIN (24) ont décrit le phénylazo-cyanocamphre obtenu par action du chlorure de phényldiazonium sur le cyanocamphre sans faire état de son pouvoir rotatoire. Nous avons reproduit ce corps afin d'étudier ses propriétés optiques.

La préparation du phénylazo-cyanocamphre ne présente aucune difficulté; en effet nous avons reconnu que la condensation du cyanocamphre avec le chlorure de phényldiazonium, effectuée soit en solution aqueuse alcaline soit en solution hydroalcoolique neutre ou acétique, conduit toujours au dérivé azoïque, sans formation de la phénylhydrazone de la camphoquinone. Toutefois, pour nous placer

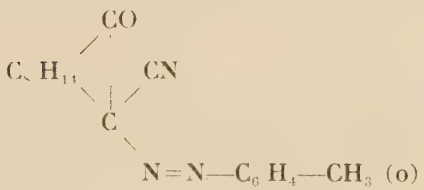
dans des conditions opératoires voisines de celles adoptées par Haller et Minguin, nous avons opéré en solution aqueuse alcaline.

On dissout le cyanocamphre dans la quantité juste nécessaire de soude à 10 % et on ajoute la solution de chlorure de phényldiazonium. Il se forme aussitôt un précipité jaune clair qu'on essore à la trompe, lave à l'eau et fait cristalliser dans l'alcool à 95°. Le phénylazo-cyanocamphre se présente sous forme de cristaux jaune d'or fondant à 155° avec décomposition; $[\alpha]_D = -395°$ (alcool).

Il nous a paru intéressant de pouvoir comparer ce composé à ses dérivés méthylés dans le noyau benzénique : nous avons pu les obtenir par condensation du cyanocamphre avec le chlorure de diazonium dérivant des trois toluidines ortho, méta et para.

***

3-o-TOLYLAZO-3-CYANOCAMPHRE



Haller et Minguin (*loc. cit.*) ont déjà obtenu ce dérivé ortho fondant à 137° et, comme son pouvoir rotatoire n'était pas signalé, nous avons repris sa préparation. Cependant le produit obtenu soit en milieu alcalin, soit en milieu acétique a présenté un point de fusion différent (87-88°); des essais avec divers échantillons d'o-toluidine dont la pureté avait été contrôlée nous ont toujours donné le même produit.

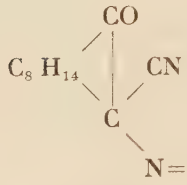
Dans une solution hydroalcoolique de 2,9 g de cyanocamphre et de 3 g d'acétate de sodium, on verse la solution de chlorure de diazonium obtenue à partir d'o-toluidine (o-toluidine 1,8 g, ac. chlorhydrique 5 cm³, eau 7 cm³). Après quelques minutes d'agitation, il se forme un précipité jaune; celui-ci, essoré, lavé et purifié par cristallisations dans l'alcool à 95° fond à 87-88°; $[\alpha]_D = -425°$

Dosage d'azote (DUMAS) :

N %	Trouvé	Calculé
	14,09	14,23

⁂

3-m-TOLYLAZO-3-CYANOCAMPHRE



N'ayant pas eu à notre disposition de m-toluidine pure, nous l'avons préparée par une méthode très sûre due à MILON (25). Le point de départ est le m-nitrobenzaldéhyde, que l'on peut obtenir exempt de ses isomères : on chauffe à reflux pendant une demi-heure une solution de 7,5 g de m-nitrobenzaldéhyde, 25 cm³ d'hydrate d'hydrazine et 11 g de potasse dans 100 cm³ de diéthylène glycol. Rendement 70 % environ.

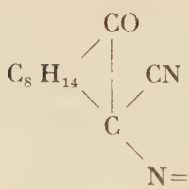
Pour la préparation de l'azoïque dérivé de la m-toluidine, nous avons suivi le même mode opératoire que pour l'obtention du dérivé ortho. Par cristallisation dans l'alcool à 95°, le m-tolylazo-cyanocamphre donne des cristaux jaunes fondant à 121°, $[\alpha]_D$ = — 348° (alcool).

Dosage d'azote (DUMAS) :

N %	Trouvé	Calculé
	14,20	14,23

⁂

3-p-TOLYLAZO-3-CYANOCAMPHRE



Pour l'obtention de cet azoïque nous avons suivi le même mode opératoire que pour la préparation des dérivés ortho et méta.

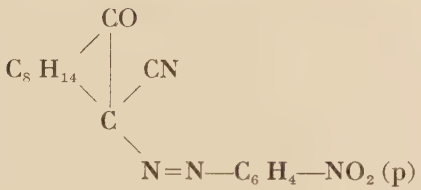
Après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95° le p-tolylazo-cyanocamphre se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 139°; $[\alpha]_D$ = — 320° (alcool).

Dosage d'azote (Dumas) :

N%	Trouvé	Calculé
	14,10	14,23

⁂

3-p-NITROPHENYLAZO-3-CYANOCAMPHRE



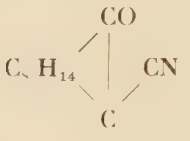
Il est obtenu à partir de 2,8 g de p-nitraniline dissous dans 4 cm³ d'acide chlorhydrique vers 80-90°. La solution claire est coulée en mince filet dans 20 cm³ d'eau glacée : le chlorhydrate, précipité à l'état finement divisé, est alors traité par 1,6 g de nitrite de sodium en solution à 20 %. Le sel de diazonium est ensuite ajouté, en agitant, à une solution alcoolique contenant 3,5 g de cyanocamphre et 3 g d'acétate de sodium. Un précipité se forme aussitôt, mais on poursuit l'agitation encore quelques minutes. Après essorage du produit brut et quelques cristallisations dans l'alcool à 95°, le p-nitrophénylazo-cyanocamphre se présente sous forme de cristaux jaunes. F = 188° (instantanée); $[\alpha]_D$ = — 662°.

Dosage d'azote (Dumas) :

N%	Trouvé	Calculé
	17,44	17,50

⁂

3-α-NAPHTYLAZO-3-CYANOCAMPHRE



$$N=N—C_{10}H_7\ (\alpha)$$

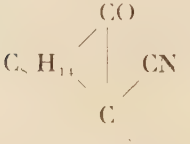
2,9 g d'α-naphtylamine sont dissous dans 4,5 cm³ d'acide chlorhydrique à 30 % et 20 cm³ d'eau chaude et cette solution est rapidement refroidie sous un courant d'eau froide pour précipiter le chlorhydrate de la base à l'état finement divisé. Par addition de glace on abaisse la température à 5° et on ajoute alors 1,6 g de nitrite de sodium en solution à 20 %. Le sel de diazonium est ensuite versé, en agitant, dans une solution hydroalcoolique contenant 3 g de cyanocamphre et 3 g d'acétate de sodium. Quelques minutes après, il se sépare un précipité qui est essoré et cristallisé trois fois dans l'alcool à 95°.

L'α-naphtylazo-cyanocamphre se présente sous forme de paillettes rouge brun fondant à 129°; $[\alpha]_D = -114°$.

Dosage d'azote (DUMAS) :

N %	Trouvé	Calculé
	12,64	12,68

3-β-NAPHTYLAZO-CYANOCAMPHRE



$$N=N—C_{10}H_7\ (\beta)$$

Pour le préparer, nous avons utilisé le même mode opératoire que pour l'obtention du dérivé de l'α-naphtylamine. On essore le précipité et on le fait cristalliser plusieurs fois

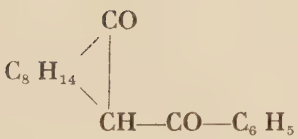
dans l'alcool à 95°; le β-naphtylazo-cyanocamphre se présente sous forme d'aiguilles jaune foncé fondant à 125°; $[\alpha]_D = -452°$.

Dosage d'azote (DUMAS) :

N %	Trouvé	Calculé
	12,54	12,68

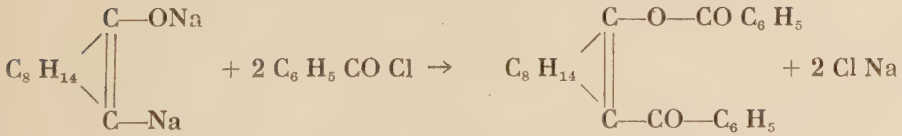
Chapitre V

3-BENZOYLCAMPHRE

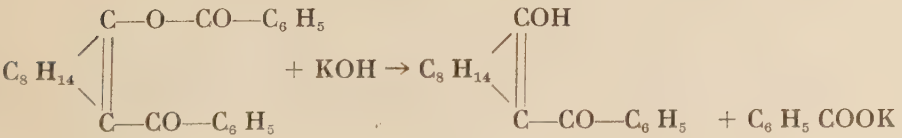


Le benzoylcamphre a été obtenu la première fois par Forster (26) à partir du dibenzoylcamphre, issu de l'action du chlorure de benzoyle sur le camphre sodé. Nous l'avons préparé par cette méthode, en utilisant la technique décrite par Palfray (27).

Le dérivé sodé du camphre est traité par le chlorure de benzoyle : quelles que soient les proportions des réactifs, on obtient toujours le dibenzoylcamphre, qui met en évidence la formation d'un dérivé disodé :



Ce dérivé dibenzoylé, saponifié par la potasse alcoolique, conduit au monobenzoylcamphre (forme énolique) :



Dans le ballon contenant le camphre sodé préparé par action de l'amidure de sodium sur 78 g de camphre, on ajoute, goutte à goutte et en agitant, 72 g de chlorure de benzoyle : on observe un léger échauffement. Après quelques heures de repos, on traite la masse par l'eau, on sépare la couche benzénique et lave à l'eau. Après élimination du benzène, par distillation, le résidu est transvasé dans un bécher et on ajoute une grande quantité d'eau, que l'on porte à l'ébullition pour éliminer le camphre en excès. Le dibenzoylcamphre est ensuite purifié par cristallisation dans l'alcool.

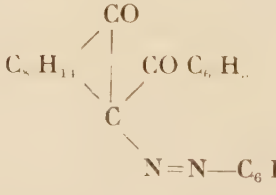
Pour la préparation du monobenzoylcamphre, 44 g du dérivé dibenzoylé sont traités par une solution de 18 g de potasse dans 500 cm^3 d'alcool. Après un chauffage de deux heures à l'ébullition, on distille la majeure partie de l'alcool et on ajoute de l'eau pour dissoudre le benzoate de potassium formé : le benzoylcamphre précipite en partie sous forme huileuse. On élimine l'alcool restant par chauffage au bain-marie, on ajoute ensuite une grande quantité d'eau et on fait passer un courant d'anhydride carbonique pour achever la précipitation du benzoylcamphre. Après essorage, on le fait cristalliser dans l'alcool à 95° ; on obtient 30 g de produit fondant à 89° ; $[\alpha]_D = + 281°$.

La condensation du benzoylcamphre avec les sels de diazonium nous a permis de préparer une série intéressante de dérivés azoïques que nous allons décrire.

DERIVES AZOIQUES DU BENZOYLCAMPHRE

CONDENSATION DU 3-BENZOYLCAMPHRE AVEC LE CHLORURE DE PHENYLDIAZONIUM :

ISO-3-PHENYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE ET 3-PHENYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE



Comme le groupement nitrile du cyanocamphre, le groupement phénylcétone du 3-benzoylcamphre s'est montré stable vis-à-vis des sels de diazonium et la copulation de cette β-dicétone avec le chlorure de phényldiazonium a

pu être réalisée soit en solution alcaline, soit en solution neutre ou légèrement acétique.

Dans une solution hydroalcoolique de benzoylcamphre (150 cm³ d'alcool, 3 g de benzoylcamphre) contenant 3 g d'acétate de sodium, on verse la solution de chlorure de phényldiazonium obtenue à partir de 1,1 g d'aniline, 3 g d'acide chlorhydrique et 1 g de nitrite de sodium. La précipitation n'est pas immédiate; on ajoute de l'eau jusqu'à l'apparition d'un trouble et on abandonne la solution jaunâtre à l'obscurité pendant 2 à 3 heures. On essore ensuite le précipité formé et on le lave plusieurs fois à l'eau.

Alors que dans les condensations étudiées dans les chapitres précédents nous avons toujours isolé un seul produit, nous trouvons ici le premier cas d'une condensation donnant naissance à un corps susceptible de se transformer aisément en un dérivé intermédiaire et finalement en un composé plus stable.

a) Le produit brut a d'abord été cristallisé dans un hydrocarbure tel que l'hexane normal ou le cyclohexane; après deux cristallisations il se présente sous forme de fins cristaux jaunes fondant à 95°, $[\alpha]_D$ = — 510° (alcool).

Cryoscopie dans le benzène :

Calculé pour	Trouvé
$C_{23}H_{24}O_2N_2$	
360	354

Ce produit chauffé à sec, à 80°, pendant quatre heures, n'a subi aucune modification de son point de fusion

b) Par contre, en solution dans l'alcool méthylique, il évolue lentement à froid et très rapidement à la température d'ébullition de ce solvant (65°); une seule dissolution à cette température suffit pour obtenir au refroidissement la cristallisation d'un nouveau corps se présentant sous la forme de petits cristaux orangés F = 144-145° dont l'activité optique est inversée; $[\alpha]_D$ = + 268° (alcool).

Cryoscopie dans le benzène :

Calculé	Trouvé
360	358

c) A son tour, le corps fusible à 144-145°, dissous dans un alcool à point d'ébullition plus élevé (alcool éthylique)

donne au refroidissement un troisième corps jaune orangé présentant un point de fusion et un pouvoir rotatoire plus élevés. F = 175°. $[\alpha]_D$ = + 937°.

Cryoscopie dans le benzène :

Calculé	Trouvé
360	355

Dosage d'azote (Dumas) :

N%	Calculé	Trouvé
	7,77	7,74

Ce dernier paraît être le terme ultime de cette évolution et ses constantes se sont toujours retrouvées identiques après divers traitements. Nous verrons dans les exemples suivants que la condensation du benzoylcamphre avec les sels de diazonium nous a donné chaque fois un corps lévogyre se transformant plus ou moins facilement en un dérivé dextrogyre. A la suite de travaux que nous exposerons plus loin nous avons pu les considérer comme deux dérivés azoïques stéréoisomères.

Par contre la formation d'un composé transitoire de cette évolution a été observée uniquement dans le cas de la condensation avec le chlorure de phényldiazonium. La constitution de ce dérivé fusible à 144-145° a donc posé un problème particulier : celui-ci pouvait être considéré soit comme un nouvel isomère ou stéréoisomère, soit comme un stade d'évolution dès qu'une certaine proportion des isomères fusibles à 95° et 175° est atteinte.

Les mesures de dispersion rotatoire des trois corps nous ont permis de résoudre ce problème par la méthode des diagrammes de Darmois.

Le graphique représentant l'ensemble des trois courbes, limitées à la région de dispersion normale, montre que celles-ci partagent toutes les ordonnées dans un même rapport voisin de 1, c'est-à-dire que les trois droites obtenues en reliant les valeurs des rotations pour deux longueurs d'onde différentes sont concourantes; ce graphique correspond au diagramme classique de Darmois. Il montre que le composé intermédiaire (F = 145°) doit être un mélange vraisemblablement équimoléculaire des deux isomères (F = 95° et F = 175°).

Nous avons tenu à confirmer ce résultat en reproduisant le corps intermédiaire à partir des deux autres.

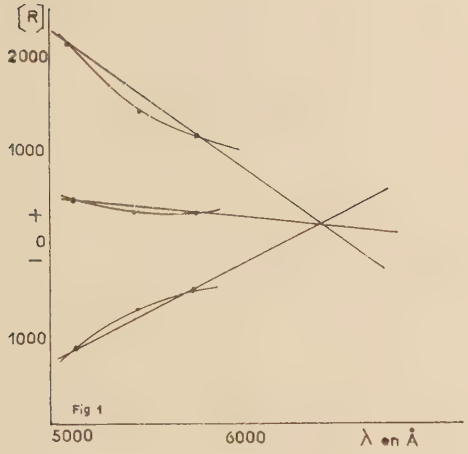


Fig 1

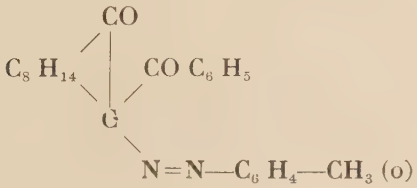
Nous avons dissous à froid dans le minimum d'éther des poids égaux des deux isomères F = 95° et F = 175°, nous avons ajouté de l'alcool méthylique et avons éliminé l'éther, à froid, par évaporation, sous vide.

Le produit, peu soluble dans l'alcool méthylique, cristallise rapidement et le dépôt est constitué uniquement par des cristaux fusibles à 145°; leur point de fusion n'est pas modifié par mélange avec des cristaux du produit intermédiaire, ce qui confirme l'identité des échantillons obtenus par les deux voies.

Cette reproduction du composé intermédiaire semble bien être indépendante de toute isomérisation, car nous avons vérifié que les deux dérivés fusibles à 95° et à 175° ne subissent aucune modification lorsqu'on leur fait subir séparément une cristallisation dans les mêmes conditions.

*
**

ISO-3-o-TOLYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE et 3-o-TOLYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE



Une solution hydroalcoolique de 5,1 g de benzoylcamphre et de 3 g d'acétate de sodium est traitée par une solution de sel de diazonium préparée à partir de 2,1 g d'ortho-toluidine. Après quelques minutes d'agitation, la solution, initialement jaune, prend une teinte orangée et laisse déposer lentement un précipité jaune. Isolé par essorage et simplement lavé à l'eau ce produit fond, après dessiccation, vers 114-115°.

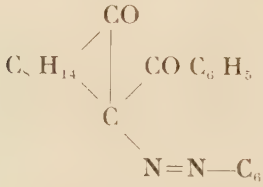
Comme dans le cas de la condensation du chlorure de phényldiazonium avec le benzoylcamphre, ce corps initial peut être purifié par cristallisation, à condition d'utiliser un dissolvant convenable. Après deux cristallisations dans l'acétone, il se présente sous la forme de cristaux jaunes fusibles à 117°, $[\alpha]_D = -169°$. Mais si on le dissout dans l'alcool éthylique bouillant, les cristaux qui se déposent au refroidissement ont un point de fusion beaucoup plus élevé; le corps initial lévogyre s'est transformé en un isomère dextrogyre. Après deux cristallisations, ce nouvel o-tolylazo-benzoylcamphre fond à 182°; $[\alpha]_D = +442°$; on peut l'obtenir directement à partir du produit brut de la condensation par cristallisation dans l'alcool éthylique.

Dosage d'azote (DUMAS)

	Calculé	Trouvé
Iso-o-tolylazo-benzoylcamphre (F=117°)	7,48	7,52
o-tolylazo-benzoylcamphre (F=182°)	7,48	7,96

***

ISO-3-m-TOLYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE
et 3-m-TOLYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE



Le mode opératoire et les proportions sont les mêmes que pour la préparation du dérivé ortho; la m-toluidine utilisée était obtenue selon la méthode de Milon (*loc. cit.*). Comme dans les cas précédents, nous avons pu isoler deux

corps isomères présentant encore des pouvoirs rotatoires de signes contraires. Le produit brut initial, essoré et soigneusement lavé à l'eau, fond, après séchage, à 96°. Sa solubilité dans l'acétone est trop grande pour permettre une purification par cristallisation dans ce solvant, mais l'alcool méthylique permet d'obtenir des cristaux jaunes fusibles à 98°. Le dérivé ainsi isolé est lévogyre; $[\alpha]_D$ = — 428° (alcool).

Celui-ci, dissous dans l'alcool éthylique bouillant, s'isomérise et se présente, après deux cristallisations dans ce solvant, sous forme de cristaux jaunes fusibles à 148°; $[\alpha]_D$ = + 850° (alcool).

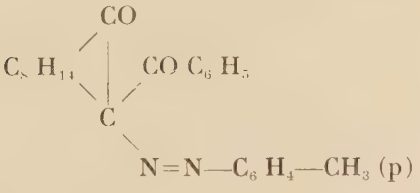
Dosage d'azote (DUMAS)

	Calculé	Trouvé
Iso-m-tolylazo-benzoylcamphre	7,48	7,56
m-tolylazo-benzoylcamphre	7,48	7,87

*
**

ISO-3-p.TOLYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE

et-3-p-TOLYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE



Nous avons utilisé le même mode opératoire et les mêmes proportions que pour les préparations des dérivés ortho et méta.

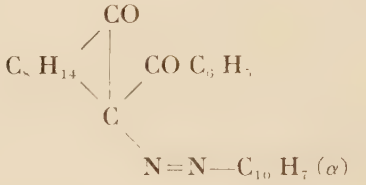
Par cristallisation dans des solvants appropriés, nous avons obtenu deux composés. Le dérivé lévogyre $[\alpha]_D$ = — 382°, fusible à 141°, est obtenu dans l'acétone et se transforme par chauffage prolongé dans l'alcool à 95° en dérivé dextrogyre, fusible à 158°; $[\alpha]_D$ = + 899°.

Dosage d'azote (Dumas)

	Calculé	Trouvé
iso-p-tolylazo-benzoylcamphre	7,48	7,18
p-tolylazo-benzoylcamphre	7,48	7,44

***

ISO-3-α-NAPHTYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE et 3-α-NAPHYTLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE



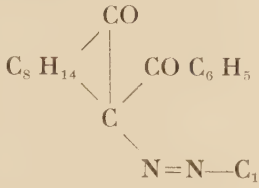
2,9 g d'α-naphtylamine sont dissous dans 4,5 cm³ d'acide chlorhydrique à 30 % et 20 cm³ d'eau chaude; par refroidissement rapide sous un courant d'eau froide, le chlorhydrate de la base précipite à l'état finement divisé; par addition de glace, on abaisse la température à 5° et on ajoute alors 1,6 g de nitrite de sodium en solution à 20 %. Le sel de diazonium est ensuite versé, en agitant, dans une solution hydroalcoolique contenant 5 g de benzoylcamphre et 3 g d'acétate de sodium. Après quelques minutes, on essore le précipité formé et on le lave soigneusement à l'eau. Après dissolution dans l'acétone bouillante, il se sépare au refroidissement des cristaux jaune orangé fondant à 150-152°. Comme les dérivés initiaux obtenus à partir de l'aniline et des toluidines, ce corps est également lévogyre; $[\alpha]_D$ = — 383° (alcool). Ces cristaux dissous dans l'alcool éthylique bouillant donnent au refroidissement le dérivé dextrogyre : F = 168°· $[\alpha]_D$ = + 650°.

Dosage d'azote (Dumas)

	Calculé	Trouvé
iso-α-naphtylazo-benzoylcamphre	6,83	6,79
α-naphtylazo-benzoylcamphre	6,83	6,75

***

ISO-3-β-NAPHTYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE et-3-β-NAPHTYLAZO-3-BENZOYLCAMPHRE



Comme dans le cas précédent, la condensation du sel de diazonium de la β-naphtylamine avec le benzoylcamphre a permis d'isoler les deux dérivés azoïques présentant des pouvoirs rotatoires de signes contraires. L'iso-β-naphtylazo-benzoylcamphre, purifié par cristallisation dans l'acétone, se présente sous forme de prismes orangés fusibles à 148-150°; $[\alpha]_D = -423°$.

Le β-naphtylazo-benzoylcamphre, résultant de l'isomérisation du précédent par cristallisation dans l'alcool éthylique, se présente sous forme d'aiguilles orangées fusible à 166°; $[\alpha]_D = +880°$

Dosage d'azote (Dumas)

	Calculé	Trouvé
iso-β-naphtylazo-benzoylcamphre	6,83	6,84
β-naphtylazo-benzoylcamphre	6,83	6,78

En résumé, la condensation du benzoylcamphre avec les sels de diazonium nous a permis d'obtenir deux séries de corps colorés doués du pouvoir rotatoire.

Le corps initial présente une stabilité suffisante pour permettre son isolement à l'état pur, à condition de le faire cristalliser dans un dissolvant approprié : en général l'acétone et l'hexane se sont révélés les plus convenables.

Mais si on le dissout à l'ébullition dans d'autres dissolvants, en particulier dans l'alcool éthylique, il s'isomérise en donnant naissance à un nouveau corps que de nouvelles cristallisations ne font plus évoluer.

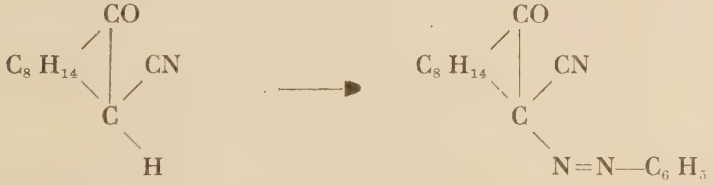
Tous les composés initiaux (A) sont lévogyres tandis que les composés résultant de leur isomérisation (B) sont dextrogyres et caractérisés par des points de fusion notablement plus élevés.

Bases génératrices :	F		$[\alpha]_D$	
	A	B	A	B
Aniline	95°	175°	— 510°	+ 937°
o-Toluidine	117°	182°	— 169°	+ 442°
m-Toluidine	98°	148°	— 428°	+ 850°
p-Toluidine	141°	158°	— 382°	+ 899°
α-Naphtylamine	150-152°	168°	— 383°	+ 650°
β-Naphtylamine	148-150°	166°	— 423°	+ 880°

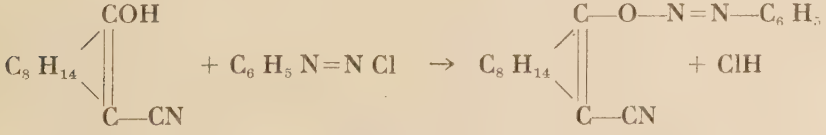
Chapitre VI

CONSTITUTION

Il paraît normal d'attribuer aux composés que nous venons de décrire la constitution d'azoïques véritables, c'est-à-dire résultant de la fixation du groupement azoïque sur le carbone porteur du groupement électronégatif (—CN, —CO—C_6H_5, —CO—NH_2, CO—NH—C_6H_5). Par exemple, le produit de condensation du cyanocamphre avec le chlorure de phényldiazonium présente vraisemblablement la formule suivante :



C'est la structure adoptée par Haller et Minguin (*loc. cit.*) et par Féofilaktov (28). Cependant si l'on considère la forme énolique du cyanocamphre, on pourrait envisager la condensation conduisant au diazoéther suivant l'équation :



L'observation de certaines réactions imprévues nous a fait poser la question : ces composés sont-ils des azoïques ou des diazoéthers ?

ETUDE CHIMIQUE

I) Action des réducteurs

Un échantillon de phénylazo-cyanocamphre a été traité par l'hydrosulfite de sodium en solution hydroalcoolique. Après deux heures de chauffage à l'ébullition et distillation de la majeure partie de l'alcool, la solution a abandonné au refroidissement des cristaux de cyanocamphre; après recristallisation dans l'alcool, celui-ci a été identifié par son point de fusion F = 127°, et son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ = + 43°. D'autre part, après avoir alcalinisé légèrement par de la soude le liquide restant, on a poursuit sa distillation sous pression réduite : après élimination de l'alcool et de l'eau, on a recueilli une fraction bouillant entre 115 et 125° sous 12 mm de mercure. Celle-ci est constituée par de la phénylhydrazine (E = 243°) qui a été caractérisée par transformation en phénylhydrazone du benzaldéhyde (F = 152 — 153°) et en phényl-glucosazone (F = 205°).

Le para-nitrophénylazo-cyanocamphre (F = 188°), traité dans les mêmes conditions, est scindé également en p-nitrophénylhydrazine et cyanocamphre et il en est de même des produits de condensation du chlorure de phényldiazonium avec le benzoylcamphre (F = 95° et 175°) qui, eux aussi, engendrent de la phénylhydrazine et régénèrent le benzoylcamphre.

La réduction de ces composés à l'aide du zinc et de l'acide acétique réalise la même coupure avec formation de phénylhydrazine et régénération du copulant.

Ces deux méthodes de réduction effectuent la coupure de nos dérivés du camphre au niveau du radical du copulant, alors que les azoïques aromatiques, traités dans les mêmes conditions, sont scindés entre les deux atomes d'azote avec formation de deux amines.

II) Action des radiations ultra-violettes

Les composés décrits, stables à l'état cristallisé, subissent en solution alcoolique une certaine évolution mise en évidence par la variation du pouvoir rotatoire. Cette évolution, généralement assez lente à l'obscurité, est notablement plus rapide à la lumière diffuse.

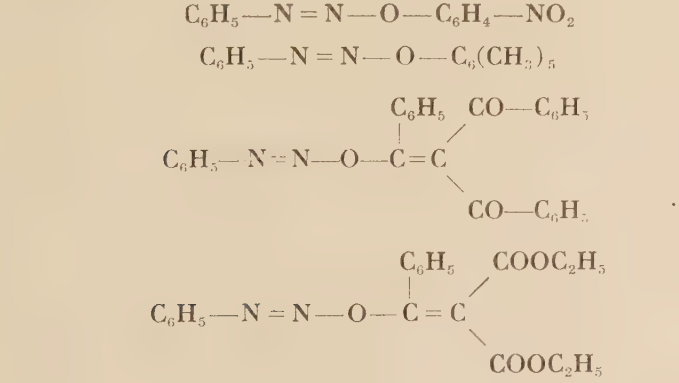
Cette observation nous a décidé à soumettre ces solutions à l'action des radiations ultra-violettes.

C'est ainsi qu'une solution alcoolique à 0,0766 % de benzèneazo-cyanocamphre $[\alpha]_D = -395°$ (dans l'alcool à 95°) a été soumise dans un tube de quartz au rayonnement total d'une lampe à vapeur de mercure. La rotation initiale sous 1 dm était — 0,30°; après deux heures d'irradiation, la solution était devenue dextrogyre et la nouvelle rotation était + 0,02°. Par évaporation de l'alcool, nous avons obtenu un résidu blanc cristallisé qui, après purification par cristallisations fractionnées, a été identifié avec le cyanocamphre par son point de fusion F = 127° et son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +43°$

Dans un essai sur le p-nitrophénylazo-cyanocamphre en solution dans l'alcool méthylique, 26 heures d'irradiation ont été nécessaires pour atteindre la rotation minima (voisine de 0°); du résidu d'évaporation, qui présente dans ce cas une odeur nette de nitrobenzène, nous avons isolé comme précédemment du cyanocamphre.

III) Comparaison avec les diazoéthers

Le processus de coupure de ces dérivés du camphre et leur facile décomposition sous l'action des radiations ultra-violettes avec régénération du copulant peuvent être rapprochés des propriétés décrites par Dimroth et Hartman (29) pour les quelques diazoéthers qu'ils ont pu isoler : éthers phényldiazoïques du p-nitrophénol, du pentaméthylbenzène, du tribenzoylméthane et du benzoylmalonate d'éthyle.



Ceux-ci, scindés par les réducteurs en arylhydrazine avec libération du copulant, sont en outre caractérisés par leur faible stabilité sous l'action de divers agents.

a) Leur résistance à la chaleur est très variable. L'éther phényl-diazoïque du pentaméthylbenzène et l'éther phényldiazoïque du p-nitrobenzène libèrent de l'azote déjà à la température ambiante en solution dans divers solvants et le premier peut même exploser sous l'action d'un léger chauffage; l'éther phényldiazoïque du tribenzoylméthane et celui du benzoylmalonate d'éthyle sont plus stables et ne perdent de l'azote qu'au-dessus de leur point de fusion, respectivement vers 69 et 125°.

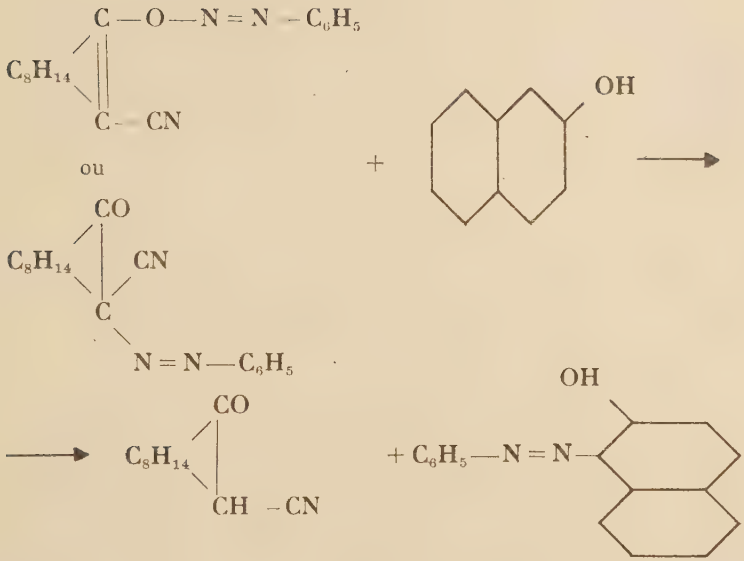
b) L'acide chlorhydrique anhydre en solution éthérée les scinde en copulant générateur et chlorure de phényldiazonium; celui-ci peut être caractérisé facilement par copulation avec un naphtol ou une naphtylamine.

c) Le β-naphtol et l'α-naphtylamine, en solution alcoolique, agissent directement sur eux; ils déplacent le copulant initial et se combinent au radical diazoïque pour engendrer le colorant azoïque correspondant.

Les dérivés du camphre, parfaitement stables à froid, sont, comme ces diazoéthers, assez sensibles à l'action de la chaleur et se décomposent avec perte d'azote lorsqu'on les chauffe lentement au-dessus de leur point de fusion. Il nous a paru intéressant de poursuivre cette comparaison par l'étude de la coupure par l'acide chlorhydrique et de l'action du β-naphtol.

Un échantillon de phénylazo-cyanocamphre a été dissous dans de l'éther anhydre saturé d'acide chlorhydrique et cette solution maintenue à 0° : quelques heures après, une prise d'essai ajoutée à une solution alcaline de β-naphtol l'a colorée immédiatement en rouge intense, indice de la formation de phénylazo-β-naphtol.

D'autre part, nous avons dissous dans de l'alcool à 95° des quantités équimoléculaires de phénylazo-cyanocamphre et de β-naphtol et avons laissé la réaction se poursuivre à la température ambiante. Quelques heures après, cette solution, primitivement jaune, avait déjà pris une teinte légèrement orangée, qui a évolué peu à peu pour se stabiliser au rouge franc, quelques jours plus tard. Après évaporation de la majeure partie de l'alcool, nous avons obtenu un dépôt de fines aiguilles rouges que nous avons pu identifier, après recristallisation, avec le benzènazo-β-naphtol (F = 128-129°); en poursuivant l'évaporation de la solution, nous avons pu récupérer et caractériser du cyanocamphre.



Nous avons répété cet essai avec le benzèneazo-amido-camphre et avec les trois dérivés issus de la condensation du chlorure de phényl-diazonium avec le benzoylcamphre : dans tous les cas, nous avons observé ce remplacement du radical du camphre par celui du β-naphtol.

IV) Discussion des résultats

En résumé, alors que les azoïques aromatiques, sous l'action des réducteurs, sont scindés entre les deux atomes d'azote avec formation de deux arylamines primaires :

$$Ar—N=N—Ar' + 2H_2 \rightarrow Ar—NH_2 + Ar'—NH_2$$

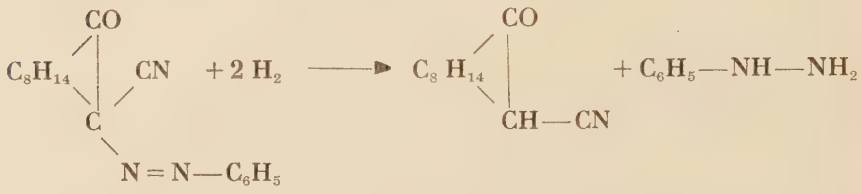
nos dérivés du camphre, traités dans les mêmes conditions, sont coupés au niveau du radical du copulant avec formation d'aryl-hydrazine et libération du camphre substitué mis en œuvre

$$R—N=N—Ar + 2H_2 \rightarrow R\text{-}H + Ar—NH—NH_2$$

et cette régénération du copulant se retrouve dans toutes les réactions étudiées (décomposition sous l'action des radiations ultra-violettes, coupure par l'acide chlorhydrique, action du β-naphtol).

L'ensemble de ces résultats montre une similitude des propriétés chimiques des dérivés azoïques du camphre et des diazoéthers de Dimroth et Hartmann.

Mais cet intéressant rapprochement ne nous a pas paru suffisant pour adopter la structure diazoéther. En effet, la formation d'aryl-hydrazine, avec libération du camphre substitué dans la coupure par réduction, qui constitue la différence expérimentale essentielle avec les azoïques aromatiques, s'interprète aussi bien avec leur structure qu'avec celle des diazoéthers.



Les deux modes de coupure sont évidemment fonction des forces de liaison aux deux niveaux correspondants et celles-ci peuvent être inversées dans les deux types d'azoïques aromatiques et mixtes. Il convient de remarquer, en effet, que les azoïques aromatiques, les diazoéthers de Dimroth et Hartmann et nos dérivés du camphre sont constitués par des radicaux différents. Alors que les premiers ont le groupement azoïque soudé à deux noyaux aromatiques, dans les autres un de ces noyaux est remplacé par un radical particulier, généralement non aromatique, différent d'un groupe à l'autre.

La facilité de coupure observée dans les précédentes réactions ne permet pas davantage d'exclure la constitution correspondant à un véritable azoïque. En effet la liaison de l'atome d'azote à un noyau aromatique n'est pas comparable à sa liaison au carbone 3 du noyau du camphre, déjà très différent, qui, en outre, supporte un groupement électronégatif; il est difficile de préjuger de sa stabilité dans un édifice présentant un tel encombrement.

Les propriétés chimiques étudiées laissant subsister l'incertitude sur le choix de la constitution, nous avons dû, pour résoudre ce problème, faire appel à l'étude des spectres d'absorption de ces corps dans l'infrarouge.

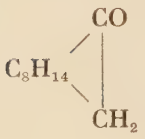
SPECTRES INFRAROUGE

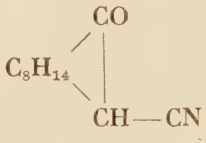
Dans le cas de la forme azoïque, la fonction C=O du camphre subsiste tandis que le diazoéther dérive d'un énol. La fonction cétone étant bien caractérisée dans l'infrarouge, il était nécessaire pour la mettre en évidence dans

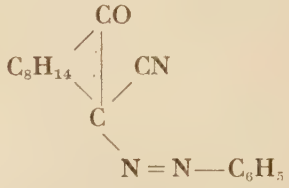
TRANSMISSION
Fig.2
Fig.3
Fig.4
Fig.5
Fig.6
4000
2000
1200
Dcm-1
Camphre
Cyanocamphre
Phénylazo-cyanocamphre
Benzoylcamphre F 89°
Benzoylcamphre F. 112°

nos dérivés, de pouvoir comparer leurs spectres à ceux des substances génératrices (clichés 2, 3, 4, 5, 6).

Le camphre (fig. 2) et le cyanocamphre (fig. 3) ont tout d'abord été étudiés. Leurs spectres présentent la bande cétonique (1735 cm^{-1}) et celle-ci se retrouve avec la même intensité dans le spectre du phénylazo-cyanocamphre (fig. 4). Ce dérivé a donc le groupement fixé sur le carbone 3 du camphre, ce qui permet de lui attribuer la structure d'un véritable azoïque.



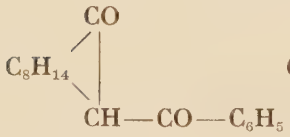




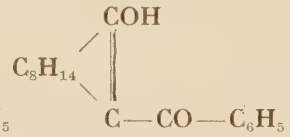
En outre il nous a paru intéressant d'examiner les benzoylcamphres et leurs dérivés.

BENZOYLCAMPHRES

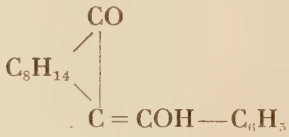
Les deux benzoylcamphres connus peuvent correspondre aux trois formules isomériques suivantes :



I



II



III

La forme stable, fusible à 89°, engendrée au cours des diverses synthèses, est une des formes énoliques (II ou III) ; celle-ci peut être transformée par action de l'acide formique à l'ébullition en la forme dicétonique (I) fusible à 112°, appelée forme cétonique.

Le spectre du benzoylcamphre fusible à 112° (fig. 6) présente deux bandes cétoniques d'intensité comparables, l'une à 1745 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence du groupement C=O du camphre (1735 cm^{-1}) et l'autre à 1665 cm^{-1} due à la vibration de valence de la fonction C=O du groupement benzoyle —CO—C_6H_5. Par contre le spectre du benzoylcamphre énolique (fig. 5) ne comporte plus qu'une seule bande cétonique à 1665 cm^{-1} correspondant exactement à l'une des bandes cétoniques de son isomère.

L'absence de la bande 1745 cm^{-1} met en évidence l'isomérisation d'une des fonctions cétone et la présence du groupement OH de la forme énolique est confirmée par des bandes larges dans la région 3000 cm^{-1} sur laquelle s'inscrivent les bandes des groupements CH, CH_2, CH_3; l'ensemble se traduit dans cette région du spectre par une large zone d'absorption. Etant donné la fréquence de la bande absente (1745 cm^{-1}), il paraît naturel d'attribuer le phénomène d'énolisation à la fonction cétone du camphre selon la formule II, qui contient le groupement benzoyle sous la forme cétonique.

Rappelons cependant que l'étude des propriétés chimiques de ce benzoylcamphre a conduit Forster a lui attribuer la formule III (30).

DERIVES DU BENZOYLCAMPHRE

La comparaison de leurs spectres avec ceux des benzoylcamphres met en évidence l'existence de deux bandes

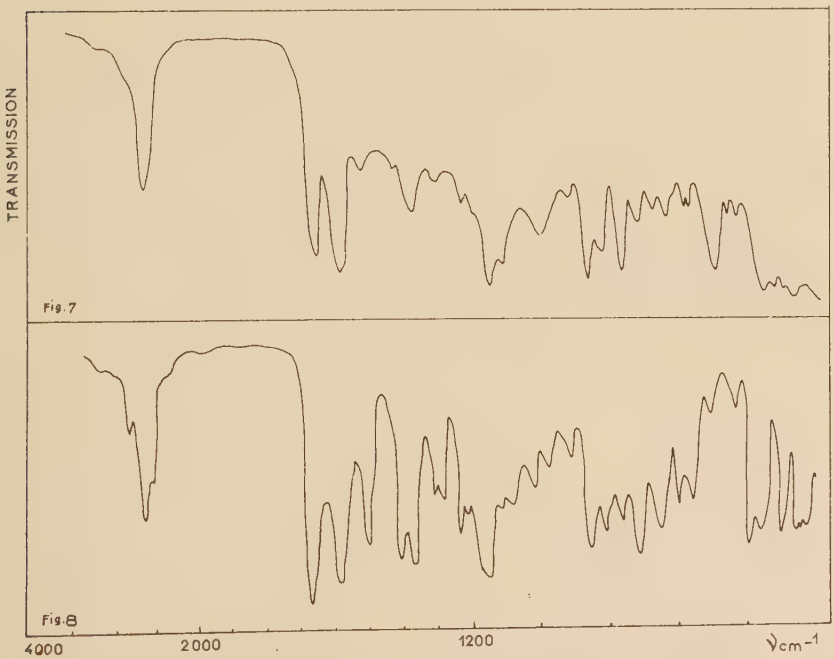


Fig. 7. — *Spectre de l'iso-phénylazo-benzoylcamphre, F.* = 95°.

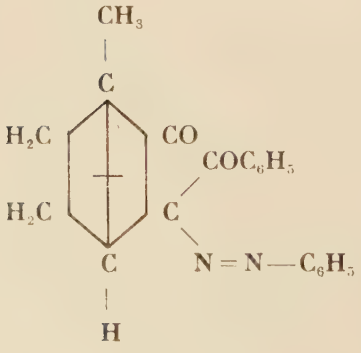
Fig. 8. — *Spectre du phénylazo-benzoylcamphre, F.* = 175°.

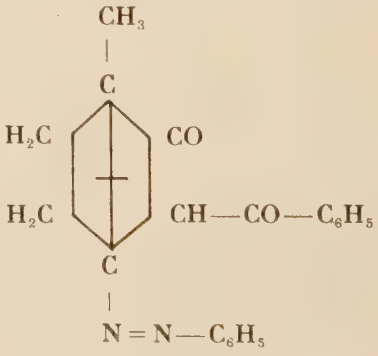
situées, l'une entre 1660 et 1670 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence C=O du groupement benzoyle, l'autre à 1745 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence C=O du camphre. L'existence des deux bandes cétoniques exclut la structure diazoéther qui implique l'énolisation d'une fonction cétone.

Ce résultat nous conduit donc à attribuer la structure azoïque à tous les dérivés obtenus dans la condensation des sels de diazonium avec le benzoylcamphre, mais il reste à préciser la position du groupement azoïque dans la molécule.

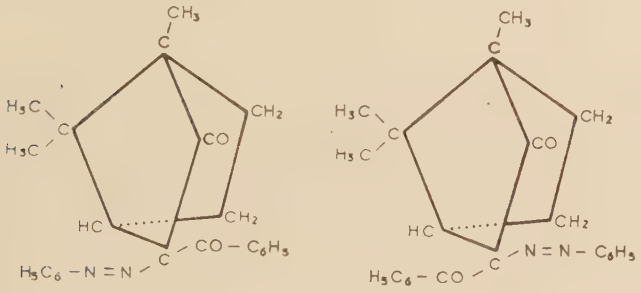
Dans nos essais, la coupure de ces composés azoïques a régénéré chaque fois le benzoylcamphre, ne laissant ainsi aucune trace de la fonction azoïque, qui aurait permis d'en déterminer la position avec certitude. Ce résultat montre que le cycle des réactions s'est effectué sans modification de l'enchaînement bicyclique du camphre; en outre, il exclut la fixation du groupement azoïque sur le noyau benzénique.

Il convient de rappeler ici que les corps initiaux, tous lévogyres, se transforment en corps dextrogyres plus stables et que les points de fusion sont plus bas pour les lévogyres que pour les dextrogyres : ils constituent donc deux séries homogènes présentant des stabilités différentes. On peut expliquer le passage des dérivés lévogyres aux dérivés dextrogyres par la migration du groupement arylazoïque sur le carbone 4 (carbone tertiaire); bien que nos résultats actuels ne permettent pas d'éliminer cette hypothèse, elle nous paraît peu probable.

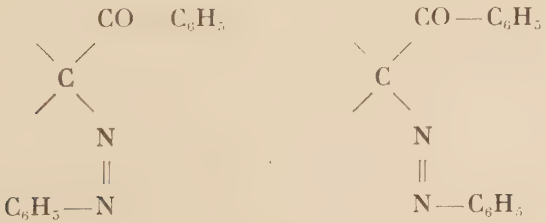




Il semble plus normal de considérer ces deux séries de corps comme des stéréoisomères cis-trans par rapport aux cycles de la molécule. Par analogie avec le couple de stéréoisomères d-bornéol, l-isobornéol correspondant au d-camphre, nous proposons d'appeler, d'une part, arylazo-benzoylcamphres les isomères présentant une activité optique de même signe que le camphre et le benzoylcamphre générateurs et, d'autre part, isoaryl-benzoylcamphres les isomères de signe inverse : dans les deux cas les stéréoisomères de même signe que leur générateur sont les plus stables.



On pourrait encore attribuer cette isomèrie au groupement azoïque orientant le noyau arylique en position syn et anti :



Toutefois cette interprétation nous paraît moins satisfaisante; en effet, la disposition du noyau benzénique par rapport au groupement azoïque modifie l'encombrement

de la molécule, mais l'orientation des substituants du C asymétrique par rapport aux cycles n'est pas inversée. Une telle isomérie justifierait une variation du pouvoir rotatoire, mais on conçoit difficilement qu'elle provoque une inversion de son signe. Nous poursuivons actuellement l'étude de cet intéressant problème de structure.

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES OPTIQUES DES DERIVES AZOIQUES DU CAMPHRE

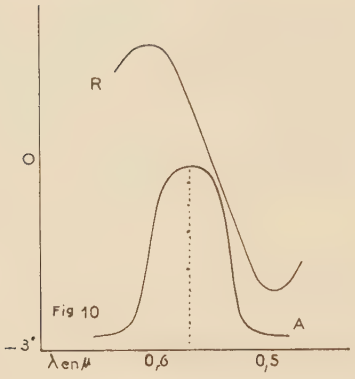
Le pouvoir rotatoire d'une substance active dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et on constate qu'elle croît rapidement du rouge au violet. Cette variation constitue la dispersion rotatoire normale.

En 1896, Cotton (31) effectua ses premières recherches sur la dispersion rotatoire de substances colorées au voisinage et à l'intérieur d'une bande d'absorption. Il prit comme exemple le d-tartrate complexe de chrome et de potassium, qui présente une bande d'absorption dans le jaune avec un maximum pour la longueur d'onde $\lambda = 5890$ A (*).

Lorsque la longueur d'onde décroît du rouge au violet, la rotation droite va d'abord en croissant en valeur absolue, comme pour une substance à dispersion normale, mais, dès qu'on est entré dans la région d'absorption, la rotation augmente plus rapidement, passe par un maximum, puis diminue et s'annule vers le milieu de la bande d'absorption; ensuite elle prend des valeurs de signe contraire, passe par un nouveau maximum avant de sortir de la région d'absorption et décroît ensuite jusqu'à l'extrémité violette du spectre. Ce phénomène prit le nom de dispersion rotatoire anormale (fig. 10).

En réalité cette particularité n'est pas une anomalie, car elle se retrouve pour tous les composés actifs, au moins dans certaines de leurs bandes d'absorption, et on appelle bandes actives les bandes dans lesquelles la dispersion rotatoire présente une telle allure, celle-ci pouvant se trouver en dehors du spectre visible.

(*) La lettre A désigne des angströms.



Les phénomènes d'activité optique sont interprétés en admettant que la substance active transmet avec des vitesses différentes les deux vibrations circulaires de sens inverses et d'amplitudes égales en lesquelles on peut décomposer une vibration rectiligne quelconque. Cotton a montré que cette inégalité dans les vitesses de propagation s'accompagne d'une inégalité dans les absorptions, de sorte que les deux vibrations circulaires sont transmises avec des amplitudes différentes et que leur recombinaison donne à la sortie du milieu actif une vibration elliptique : c'est ce phénomène qui porte le nom de dichroïsme circulaire.

L'existence du dichroïsme circulaire dans une bande d'absorption est suffisante pour caractériser l'effet Cotton dû à cette bande.

L'ellipticité est en effet liée à la bande elle-même et c'est pourquoi elle est pratiquement nulle en dehors de ses limites, tandis que le pouvoir rotatoire pour une certaine longueur d'onde dépend de toutes les bandes d'absorption et en particulier des bandes situées dans l'ultraviolet lointain, qui produisent la dispersion normale suivant la loi de Biot (32).

Pour être complète l'étude de l'effet Cotton doit donc comprendre l'ensemble des mesures d'absorption, de dispersion rotatoire et de dichroïsme circulaire.

Nous allons décrire sommairement les appareils et les techniques utilisés pour nos mesures; ensuite nous exposerons les résultats qui nous ont permis d'établir quelques courbes caractéristiques et de mettre en évidence ce phénomène dans le cas de dérivés azoïques du camphre.

Chapitre I

ETUDE DE L'ABSORPTION

Toutes les substances azoïques que nous avons obtenues sont colorées en jaune ou en orangé quel que soit le sel de diazonium utilisé. Il est intéressant de remarquer que les dérivés du camphre, dont le mode de condensation sur un groupement méthylène $-CH_2-$ voisin d'un groupement cétonique est semblable à celui du naphtazol J

donne constamment, comme lui, des corps colorés en jaune: en effet, même avec des bases pour rouge ou pour bleu, la copulation du naphtazol J engendre encore des colorants jaunes.

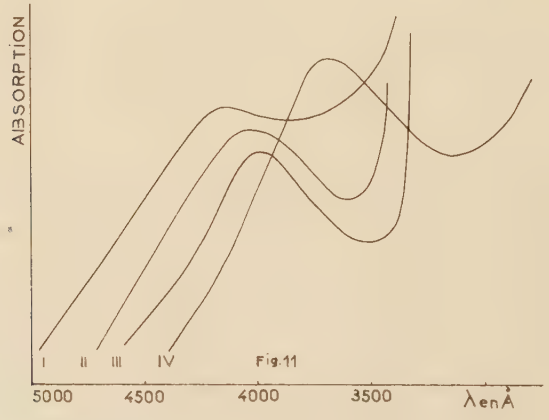
Vraisemblablement il serait possible d'obtenir d'autres couleurs par introduction d'un deuxième groupement azoïque sur le noyau aromatique fixé au camphre, en utilisant les techniques courantes de la préparation des colorants disazoïques. Nous avons préféré nous limiter pour le moment à des condensations avec des sels de diazonium simples, de sorte que tous les corps décrits ont leur bande d'absorption située dans les régions bleue et violette.

Cette étude assez sommaire a été entreprise strictement dans le but de situer la région d'absorption pour

nous guider dans le choix des substances en vue des mesures polarimétriques que nous pouvions effectuer uniquement dans le spectre visible; nous avons tracé les courbes d'absorption des substances suivantes :

phénylazo-amidocamphre
phénylazo-anilidocamphre
Phénylazo-cyanocamphre
m-nitrophénylazo-cyanocamphre
p-nitrophénylazo-cyanocamphre
α-naphtylazo-cyanocamphre
β-naphtylazo-cyanocamphre
iso-phénylazo-benzoylcamphre (lévogyre)
phénylazo-benzoylcamphre (dextrogyre)
iso-p-tolylazo-benzoylcamphre (lévogyre)
p-tolylazo-benzoylcamphre (dextrogyre)

Pour les composés qui ont fait l'objet d'une étude polarimétrique approfondie, nous avons porté la courbe d'absorption sur le graphique relatif à la dispersion rotatoire et au dichroïsme pour situer le phénomène dans le spectre. Toutefois, pour donner dès maintenant une idée de l'allure générale de l'absorption de ces substances, nous avons réuni quelques courbes dans le graphique ci-contre.



I : p-nitrophénylazo-cyanocamphre
II : m-nitrophénylazo-cyanocamphre
III : phénylazo-cyanocamphre
IV : α-naphtylazo-cyanocamphre.

Ces courbes d'absorption sont en général semblables, caractérisées par une large bande située entre 4000 et 5000 A, ensuite l'absorption diminue à l'extrémité du spectre visible pour augmenter dans le proche ultraviolet; à partir de 3300 A, l'absorption devient totale et ne permet plus aucune mesure dans nos conditions expérimentales (solutions alcooliques de concentrations 0,02 à 0,1 % dans l'alcool à 95° : longueur de cuve = 1 cm).

Nous avons tracé la courbe relative à l'α-naphtylazocyanocamphre pour donner un exemple de corps dont le maximum d'absorption est situé dans la région ultraviolette : leur étude polarimétrique, fort intéressante, nécessiterait une installation permettant d'effectuer des mesures dans cette région spectrale.

ETUDE POLARIMETRIQUE

A. — Appareillage

a) *Polarimètre*

Les mesures de pouvoir rotatoire ont été effectuées avec un polarimètre de précision Jobin et Yvon, modèle sur banc d'optique, avec plages à l'analyseur, équipé d'un monochromateur de Bruhat; cet appareil permet d'effectuer des mesures avec la précision du centième de degré.

Pour les mesures de dichroïsme, nous avons utilisé un analyseur elliptique de Bruhat (33), construit par les Ets Jobin et Yvon, monté sur le banc d'optique en remplacement de l'analyseur ordinaire. Il est essentiellement composé d'un analyseur à prismes de Glazebrook et de Lippich associés avec deux lames quart d'onde escamotables : la première sert à mesurer l'ellipticité que l'on peut contrôler à l'aide de la deuxième. Cet appareil permet d'effectuer ces mesures aussi facilement que celles du pouvoir rotatoire.

b) *Sources de lumière*

Pour les mesures courantes nous avons utilisé la lampe à vapeur de sodium Osram et la lampe spectrale Philips au mercure basse pression.

Pour une exploration plus détaillée du spectre visible nous avons utilisé la lampe spectrale Philips au mercure, cadmium, zinc dans toute la région de transparence.

Pour les mesures effectuées dans les régions bleue et violette, qui sont précisément les régions d'absorption des substances étudiées, la lampe au mercure OSA HBO 200, à super haute pression, nous a rendu de grands services; en effet le spectre de cette lampe de très grande brillance (25 000 stilbs) présente avec une grande intensité les radiations 4358 et 4047 A.

Enfin, pour quelques mesures spéciales de repérage de certains points caractéristiques, dans la région d'absorption, nous avons utilisé les lampes spectrales Philips au rubidium (15 W) et à l'hélium (45 W) qui nous ont permis d'effectuer des pointés pour les radiations 4400 et 4202 A; mais ces lampes sont trop faibles pour des mesures visuelles et, pour des mesures photographiques, elles ont nécessité des temps de pose considérables.

Hg	4047 - 4358 - 5460 - 5769/90
Zn	4680 - 4720 - 4810 - 6362
Cd	4678 - 5086 - 6440
Na	5890/96
He	4400
Rb	4202

Il aurait été intéressant de disposer de radiations plus nombreuses en prélevant dans un spectre continu intense des bandes spectrales étroites, mais nous ne disposions pas d'un monochromateur suffisamment dispersif.

c) *Cuves*

Nos recherches exigeant souvent des séries de mesures sur une même solution, à des intervalles de temps parfois assez longs, nous avons adopté des cuves avec glaces optiques soudées en pyrex; elles étaient satisfaisantes pour les mesures de pouvoir rotatoire et nécessitaient pour les mesures de dichroïsme de faibles corrections toujours constantes en respectant un repérage facile de leur orientation.

Suivant la transparence de la solution dans la région étudiée, nous avons utilisé des cuves de 20, 10, 5 et 2 cm : ces dernières ont été nécessaires dans la région d'absorption.

B. — Mesures polarimétriques.

Nous nous sommes efforcés d'effectuer la plupart des mesures polarimétriques par la méthode visuelle; à l'extérieur de la bande d'absorption, elles n'ont présenté aucune difficulté avec les radiations rouge (Cd) jaunes (Na, Hg) vertes (Hg, Cd) et bleues (Zn) des lampes spectrales courantes. Avec ces lampes, les mesures étaient parfois difficiles déjà avec la radiation indigo et impossibles avec la radiation violette du mercure, celles-ci se trouvant dans la bande d'absorption; la lampe OSA au mercure HBO-200, à super haute pression, grâce à sa grande brillance, nous a permis d'effectuer, dans ce domaine, la plupart des mesures dans de bonnes conditions.

Pour situer la position du pouvoir rotatoire minimum, nous avons dû utiliser, comme nous l'avons déjà signalé, les lampes spectrales au rubidium et à l'hélium et faire appel à la méthode photographique.

Les clichés photographiques ont été obtenus à l'aide d'une chambre Alpa Alnéa, dont le système reflex permet une mise au point facile de l'image des plages sur le verre dépoli. On effectue d'abord le repérage photographique du zéro; pour cela, on prend trois clichés correspondant à 3 valeurs différentes de la graduation et, autant que possible, situées de part et d'autre de la valeur correspondant à l'égalité des deux plages. Pour avoir une bonne précision dans l'interprétation des clichés, il est nécessaire que ceux-ci correspondent à un temps de pose correct et, en particulier, le contraste entre les deux plages doit être assez peu marqué.

A titre d'exemple, pour le zéro relatif à la radiation violette d'une lampe spectrale Philips au mercure et un angle de pénombre de 5°, le temps de pose avec un film Kodak Tri X était de l'ordre de deux secondes.

On tire ensuite, avec la cuve contenant la solution, 3 clichés correspondant à 3 pointés de rotation toujours voisins de l'égalité des plages. Par tâtonnement, on détermine un temps de pose correct pour cette mesure, mais qui dépend évidemment des divers facteurs : transparence de la solution, longueur de la cuve, radiation utilisée. Ainsi pour les radiations indigo et violettes fortement absorbées par les solutions colorées en jaune, le temps de pose dans nos expériences était de l'ordre de 10 à 15 minutes.

Les images obtenues sont projetées à l'aide d'un objectif sur la fenêtre d'un dispositif photoélectrique conçu par Monsieur BIREBENT (34); celui-ci est constitué essentiellement par un multiplicateur d'électrons R. C. A. 931 A, dont la photocathode reçoit le faisceau lumineux à étudier; son alimentation en courant stabilisé est assurée par un dispositif approprié. Le multiplicateur d'électrons est relié à un galvanomètre à plusieurs sensibilités, dont les indications permettent de chiffrer avec précision une valeur caractéristique de la quantité de lumière transmise par chaque plage. Pour chacune des trois images représentant l'ensemble des mesures relatives à une radiation, le galvanomètre donne deux valeurs (une pour chaque plage) permettant d'établir le rapport de noircissement par la méthode graphique.

Sur du papier millimétré, on porte en abcisses les valeurs de l'angle lues sur l'analyseur et en ordonnées le rapport de noircissement de chaque couple de plages. On obtient ainsi trois points qui s'alignent sur une droite, si les mesures sont correctes. Le point d'intersection de celle-ci avec l'axe des abcisses détermine la valeur de l'angle de rotation correspondant à l'égalité du noircissement des plages.

Le poids moléculaire des substances étudiées étant important (de l'ordre de 300) les pouvoirs rotatoires et les ellipticités moléculaires seraient, en général, représentés par des chiffres très élevés; il nous a donc paru préférable d'exprimer nos résultats en valeurs spécifiques.

Ces valeurs ont été calculées d'après les formules :

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{lc} \qquad [D] = \frac{100\,\varphi}{lc}$$

dans lesquelles α et φ représentent respectivement les mesures de rotation et d'ellipticité, l la longueur de la cuve en décimètres et c la concentration.

Remarque

L'installation de polarimétrie est disposée dans une salle bien située, à l'abri des perturbations thermiques importantes, et nos mesures n'étaient pas influencées par les faibles écarts de la température ambiante.

Chapitre II

EXPOSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX : COURBES D'ABSORPTION, DE DISPERSION ROTATOIRE ET DE DICHROISME CIRCULAIRE

Phénylazo-amidocamphre

Les solutions de phénylazo-amidocamphre, de couleur jaune, sont parfaitement transparentes jusqu'à 5000 A environ où commence l'absorption; elle croît rapidement et son maximum se situe vers 4200 A, puis elle décroît jusqu'à 3600 A environ, où l'on observe une étroite région de transparence; ensuite elle croît de nouveau rapidement et devient telle qu'elle ne permet plus aucune mesure dans les conditions de nos expériences.

Les mesures de pouvoir rotatoire ont été effectuées sur des solutions dans l'alcool éthylique (95°), à des concentrations de l'ordre de 0,03 %. Le pouvoir rotatoire spécifique croît normalement de — 90° à — 431° dans l'intervalle 5780-5090 A et beaucoup plus rapidement ensuite pour atteindre le maximum de — 900° pour la longueur d'onde 4720 A; il décroît alors brusquement et s'annule vers 4200 A correspondant sensiblement au maximum d'absorption. Pour situer ce point caractéritisque, nous avons utilisé la radiation 4202 A d'une lampe Philips au rubidium. Sa brillance étant très faible les mesures visuelles n'étaient pas possibles, mais cette valeur du pouvoir rotatoire a pu être fixée, par photographie, à $[\alpha] = + 26°$. L'activité optique, qui a déjà pris une valeur positive, continue à croître et atteint $[\alpha] = + 1005°$ pour la radiation violette du mercure $\lambda = 4047$ A.

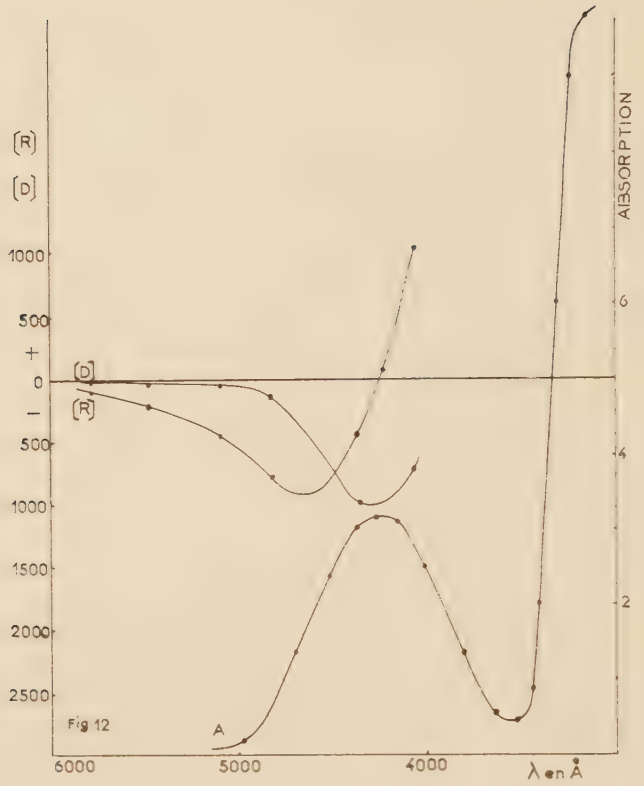


Fig 12

Phénylazo-amidocamphre

λ en A	6440	5780	5460	5090	4810	4720	4358	4202	4047
Pouvoir rotatoire	— 70	— 90	— 180	— 431	— 810	— 900	— 467	+ 26	+ 1005
Dichroïsme circulaire	— 55	— 75	— 80	— 92	— 296	— 450	— 1432		— 802

Le dichroïsme, très faible dans la région de transparence, commence à prendre des valeurs notables à partir de 4700 A et augmente alors assez rapidement pour atteindre [D] = — 1432° pour la radiation 4358 A; c'est la plus

forte valeur observée, certainement très voisine du maximum, car, déjà pour la radiation 4047 A, elle est tombée à — 802°. Nous avons atteint ici les limites de nos moyens d'investigation, mais l'allure de la courbe permet toutefois de penser que le dichroïsme prendrait très rapidement des valeurs très faibles hors de la bande d'absorption.

L'ensemble de ces courbes présente l'allure caractéristique de l'effet Cotton, en particulier le changement de signe du pouvoir rotatoire et le maximum du dichroïsme correspondent sensiblement au maximum d'absorption.

Phénylazo-anilidocamphre

Le spectre d'absorption des solutions de phénylazo-anilidocamphre est caractérisé par une large bande comprise entre 5000 et 3700 A dont le maximum se situe vers

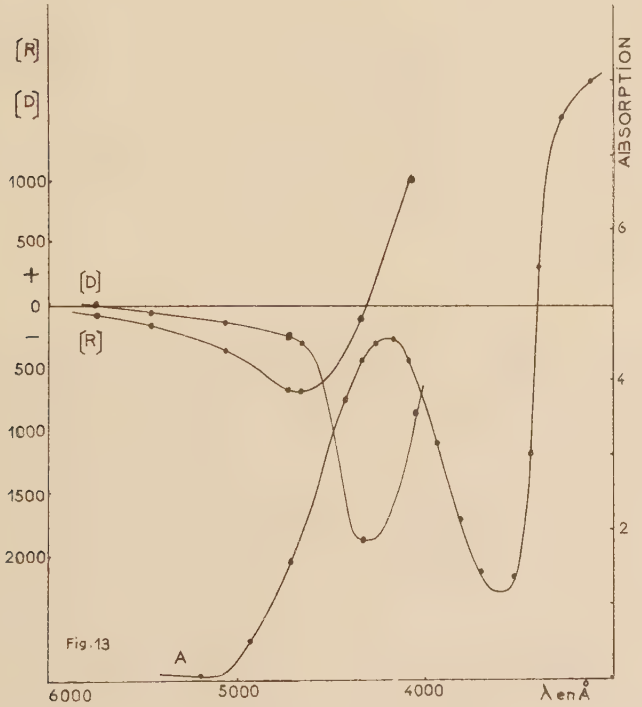


Fig. 13

Phénylazo-anilidocamphre

λ en Å	6440	5780	5460	5090	4810	4720	4358	4202	4047
Pouvoir rotatoire	— 30	— 110	— 171	— 391	— 660	— 735	— 122	+ 355	+ 1005
Dichroïsme circulaire	0	0	— 116	— 174	— 232	— 550	— 1920		— 872

4200 A; on observe ensuite une étroite bande de transparence vers 3600 A et l'absorption augmente ensuite très rapidement pour prendre des valeurs très importantes déjà vers 3000 A.

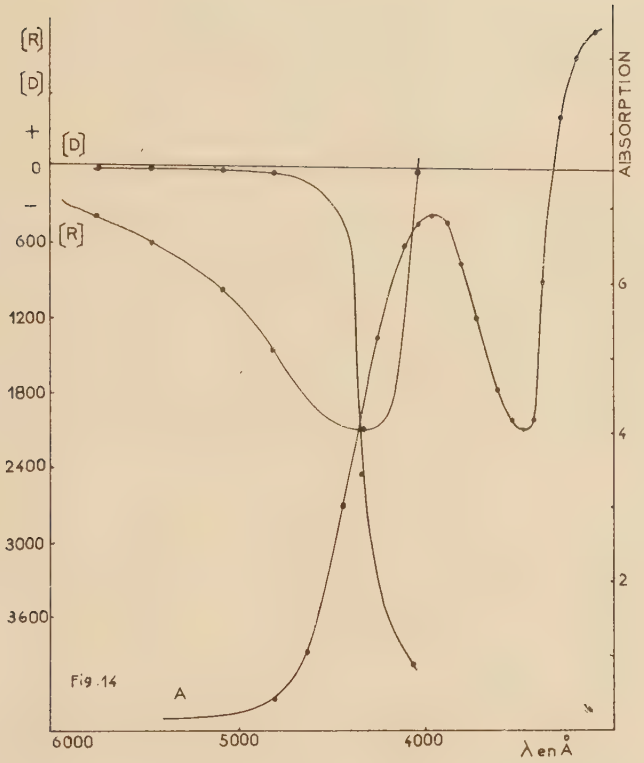
Le pouvoir rotatoire, relativement faible dans le rouge, croît régulièrement de $[\alpha] = -30°$ pour la radiation 6440 A jusqu'à $[\alpha] = -735°$ pour $\lambda = 4720$ A; puis il décroît rapidement et s'annule pour une valeur correspondant au maximum d'absorption. Ensuite, il change de signe et nous avons observé la valeur $[\alpha] = + 1005°$ pour la radiation violette du mercure (4047 A).

Le dichroïsme, faible jusqu'à 4700 A, croît alors très rapidement pour atteindre sa valeur maximum (— 1920°) pour la radiation indigo du mercure.

Phénylazo-cyanocamphre

Les solutions alcooliques de phénylazo-cyanocamphre présentent une large bande d'absorption située autour de 4000 A, c'est-à-dire à la limite du spectre visible vers les courtes longueurs d'onde. Le pouvoir rotatoire va croissant jusqu'à 4400 A et prend pour $\lambda = 4358$ A sa valeur maximum $[\alpha] = -2071°$, puis il décroît très rapidement, dans le domaine d'absorption et s'annule pour $\lambda = 4047$ A. Des mesures dans le proche ultraviolet nous auraient permis de constater vraisemblablement que le pouvoir rotatoire changerait alors de signe comme dans le cas des deux dérivés précédents.

Le dichroïsme est nul en dehors de la zone d'absorption, puis prend des valeurs négatives croissantes pour atteindre un chiffre très élevé $[D] = -4100°$ coïncidant avec le maximum d'absorption.



Phénilazo-cyanocamphre	λ en Å	6440	5780	5460	5090	4810	4720	4358	4047
	Pouvoir rotatoire	— 250	— 446	— 588	— 856	— 1670	— 1856	— 2071	0
	Dichroïsme circulaire	0	0	0	0	0	— 121	— 2560	— 4100

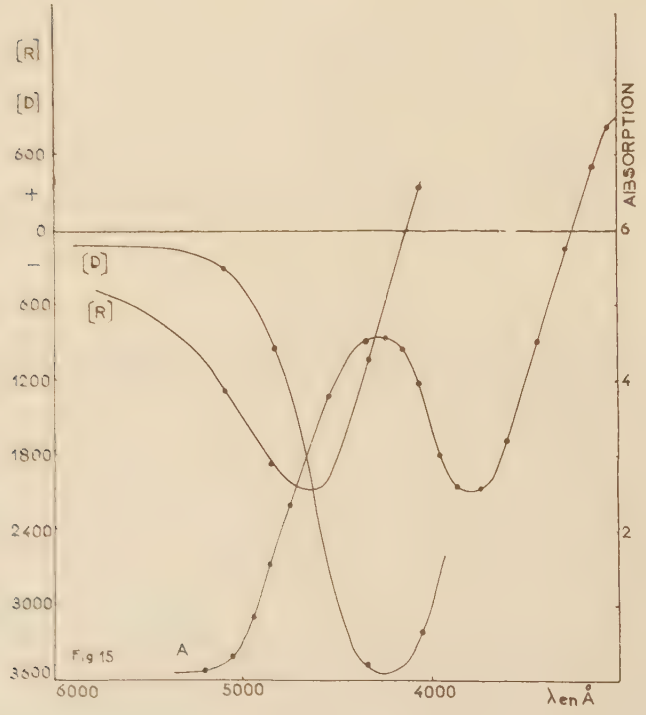
Bien que l'étude polarimétrique de ce corps soit moins complète, le phénomène reste encore nettement caractérisé par l'annulation du pouvoir rotatoire et le maximum du

dichroïsme pour $\lambda = 4047$ A, cette longueur d'onde correspondant sensiblement au maximum d'absorption.

Iso-phénylazo-benzoylcamphre et phénylazo-benzoylcamphre

Ces deux dérivés présentent une bande d'absorption s'étalant de 4800 à 4000 A avec un maximum situé à 4200 A. Après une région de transparence autour de 3800 A, l'absorption croît très rapidement et devient à peu près totale à partir de 2800 A.

L'isophénylazo-benzoylcamphre (fig. 15) est lévogyre dans la région de transparence; son pouvoir rotatoire spécifique croît de — 353 à — 2010° quand on passe de la radia-



tion rouge du Cd (6440) à la radiation bleue du Zn (4720); le maximum se situe entre cette dernière longueur d'onde et la radiation indigo du Hg (4358) pour laquelle on ob-

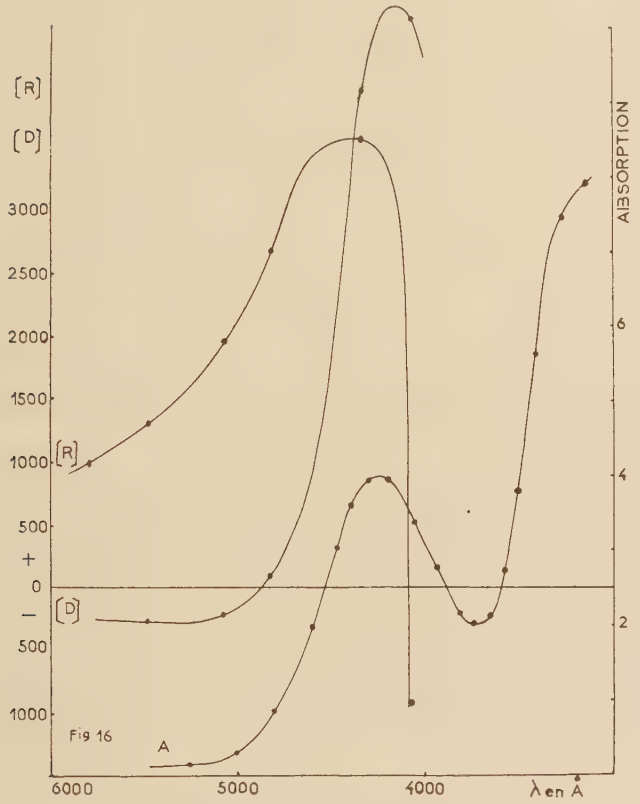


Fig 16

serve déjà une valeur beaucoup plus faible et il s'annule pour $\lambda = 4202$ A, qui correspond sensiblement au maximum d'absorption.

Le dichroïsme, négatif lui aussi, présente de faibles valeurs en dehors du domaine d'absorption puis, à partir de 5000 A, il croît rapidement et, pour $\lambda = 4358$ A nous avons obtenu $[D] = -3558°$; pour $\lambda = 4202$ A il serait vraisemblablement maximum mais la faible intensité de cette radiation a exclu la possibilité de toute mesure d'ellipticité.

	λ en Å	6440	5780	5460	5090	4810	4720	4358	4202	4047
Pouvoir rotatoire	Iso-phénylazo-benzoyl-camphre	— 353	— 529	— 765	— 1238	— 1882	— 2010	— 1177	— 300	+ 353
	Phénylazo-benzoyl-camphre	+ 670	+ 1031	+ 1340	+ 2062	+ 3094	+ 3250	+ 3600	+ 2810	— 980
Dichroïsme	Iso-phénylazo-benzoyl-camphre	— 58	— 58	— 176	— 300	— 1000	— 1620	— 3558		— 3235
	Phénylazo-benzoyl-camphre	— 146	— 166	— 250	— 270	+ 402	+ 500	+ 4080		+ 4660

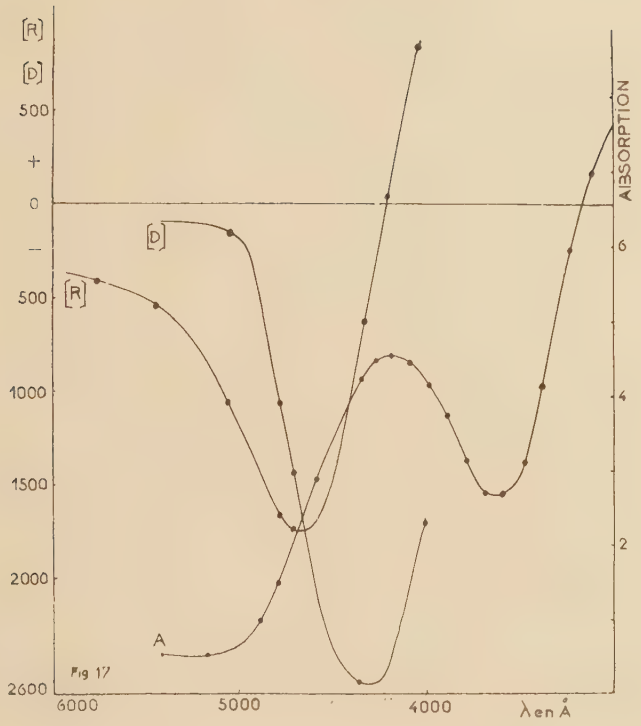
Le phénylazo-benzoylcamphre (fig. 16), par contre, est dextrogyre et son pouvoir rotatoire spécifique, déjà très élevé dans le rouge, + 670° pour λ = 6440 A, atteint + 3600° pour λ = 4358 A; il décroît ensuite brusquement pour s'annuler vers 4080 A, c'est-à-dire pour une longueur d'onde légèrement inférieure à celle du maximum d'absorption.

Le dichroïsme circulaire prend aussi des valeurs positives dès que l'absorption commence, vers 4800 A et atteint + 4660° pour λ = 4047 A.

Iso-p-tolylazo-benzoylcamphre et p-tolylazo-benzoylcamphre

Ils présentent comme les dérivés phénylés une bande d'absorption large, dont le maximum se situe à 4200 A. Elle est suivie d'une région de transparence autour de 3800 A, puis l'absorption croît à nouveau et devient à peu près totale à partir de 3000 A.

L'iso-p-tolylazo-benzoylcamphre (fig. 17) présente un pouvoir rotatoire négatif relativement faible puisque nous notons un maximum [α] = — 1667° pour la longueur d'onde λ = 4810 A, alors que pour la même radiation le



p-tolylazo-benzoylcamphre (fig. 18) présente un pouvoir rotatoire positif $[\alpha] = + 3108°$. La rotation du dérivé iso devient nulle pour $\lambda = 4200$ A, qui correspond au maximum d'absorption; elle prend ensuite des valeurs positives et atteint + 846° pour $\lambda = 4047$ A. Pour l'isomère dextrogyre, nous avons observé un pouvoir rotatoire nul pour $\lambda = 4047$ A, mais cette longueur d'onde ne correspond pas au maximum d'absorption.

Un décalage semblable se présente sur le graphique relatif au phénylazo-benzoylcamphre; nous ne l'avons pas fait remarquer précédemment parce que, dans ce cas, nous n'avons pas pu le préciser aussi nettement. Ce manque de parallélisme entre dispersion rotatoire, dichroïsme et absorption a été déjà remarqué par J. P. Mathieu et Perrichet (*loc. cit.*) sur quelques dérivés halogénés du camphre et par Lowry sur l'acide β-camphre sulfonique (35).

Kuhn (36) interprète cette particularité en supposant qu'il existe une bande faible à laquelle appartient tout le

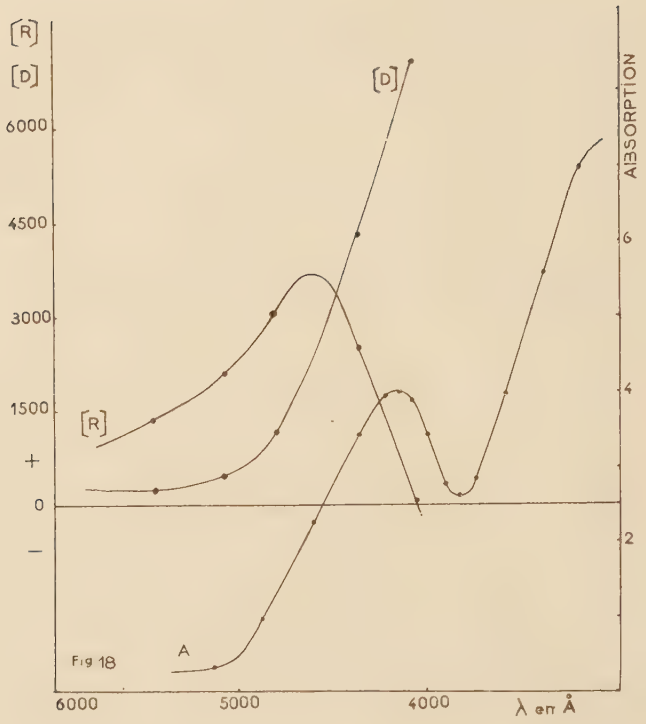


Fig 18

	λ en Å	6440	5780	5460	5090	4810	4720	4358	4202	4047
Pouvoir rotatoire	Iso-p-tolylazo-benzoyl-camphre	— 156	— 417	— 521	— 1042	— 1667	— 1850	— 782	+ 50	+ 846
	p-tolylazo-benzoyl-camphre	+ 810	+ 945	+ 1218	+ 2025	+ 3108	+ 3280	+ 2635	+ 1025	0
Dichroïsme	p-tolylazo-benzoyl-camphre	0	0	+ 185	+ 262	+ 1182	+ 1480	+ 3716		+ 7100
	Iso-p-tolylazo-benzoyl-camphre	0	0	— 52	— 130	— 677	— 1415	— 2542		— 1692

pouvoir dichroïque et dont la longueur d'onde serait ici plus courte. Cette bande serait masquée aux mesures d'absorption par la bande large ayant son maximum à 4220 A.

Le dichroïsme circulaire est nul tant qu'on n'a pas atteint la bande d'absorption, puis il prend des valeurs négatives pour le dérivé iso; pour λ = 4358 A, [D] = — 2542°; il serait plus élevé pour la radiation 4202 A, mais les mesures n'ont pas été possible, la lampe au Rb n'ayant pas une brillance suffisante.

Le p-tolylazo-benzoylcamphre présente un faible dichroïsme circulaire positif à partir de 5460 A; il prend ensuite des valeurs élevées et atteint un maximum de + 7100° pour une longueur d'onde voisine du maximum d'absorption, c'est-à-dire pour λ = 4047 A.

En résumé, les graphiques représentant les propriétés optiques des corps étudiés sont tous semblables et présentent nettement l'allure générale et les points singuliers caractéristiques de l'effet Cotton.

Dans la série des dérivés du benzoylcamphre, nous avons tenu à étudier comparativement deux couples de composés; nous avons choisi les produits résultant de sa copulation avec le chlorure de phényldiazonium et avec le chlorure de p-tolyldiazonium. Chaque condensation fournit en effet deux corps présentant des propriétés différentes, l'ensemble de ceux-ci constituant deux séries homogènes de composés présentant des pouvoirs rotatoires de signes opposés (voir tableau p. 37). Sur la figure 19, nous avons reproduit à la même échelle les courbes polarimétriques du l-iso-phénylazo-benzoylcamphre et du d-phénylazo-benzoylcamphre pour faciliter la comparaison des propriétés optiques de deux isomères.

L'activité optique s'est révélée d'un précieux concours pour l'étude de cette famille. Cette propriété nous a guidé pour reconnaître l'existence de deux corps différents et pour les obtenir à l'état pur. En effet, les dernières étapes de la purification poursuivie jusqu'à pouvoir rotatoire constant n'étaient plus contrôlables à ce stade par l'examen des points de fusion dont la variation était insignifiante.

Dans le cas de la copulation du benzoylcamphre avec le chlorure de phényl-diazonium, nous avions considéré comme produit initial le composé fusible à 145°, $[\alpha]_D$ = + 268° (37). Lorsque nous avons étendu cette condensation à d'autres sels de diazonium, nous avons toujours obtenu des dérivés doués d'une activité optique négative. Le premier terme de la série étant le seul dextrogyre, cette excep-

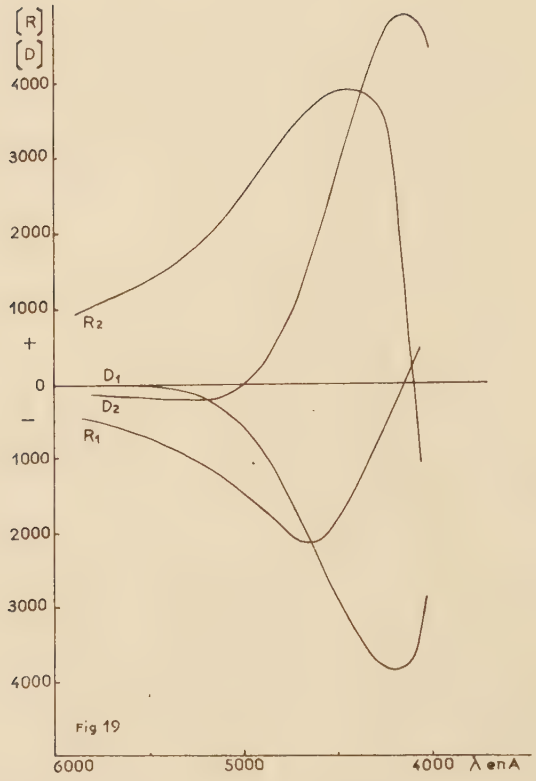


Fig 19

tion nous a fait penser qu'il n'était peut-être pas le véritable corps initial, mais un produit transitoire de l'évolution. L'examen du pouvoir rotatoire du produit immédiat de la réaction, sans permettre d'effectuer une mesure précise, nous a montré que son activité optique était négative; ce résultat capital suffisait à confirmer notre hypothèse et nous a décidé à étudier systématiquement sa purification. Par le choix d'un dissolvant convenable, nous avons alors pu isoler à l'état pur l'iso-phénylazo-benzoylcamphre F $\doteq$ 95°, $[\alpha]_D = -510°$: celui-ci complète parfaitement la série homogène de ces dérivés lévogyres.

Rappelons que c'est encore l'étude des propriétés optiques qui nous a permis, par la technique des diagrammes de Darmois, de reconnaître que le dérivé F = 145°, $[\alpha]_D = +268°$ est bien un terme de la transformation du corps lévogyre en son isomère dextrogyre.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le travail que nous venons d'exposer constitue la mise au point d'une méthode générale de préparation de substances colorées douées du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire permettant ainsi une étude systématique de l'effet Cotton dans le spectre visible.

A partir du d-camphre nous sommes parvenus à fixer divers radicaux arylazoïques sur quelques dérivés α-substitués du camphre. Le chromophore, ainsi soudé sur un carbone asymétrique, prend part directement à l'asymétrie de la molécule.

L'oxyméthylène camphre, l'acide camphre carbonique, le cyanocamphre et le benzoylcamphre, déjà connus, ont été préparés par les méthodes décrites dans la littérature.

L'amidocamphre avait déjà été obtenu par l'action de l'ammoniaque en tube scellé, vers 100-110°, sur le camphocarbonate de méthyle. Pour la synthèse de corps destinés à une étude polarimétrique, nous avons estimé plus sûr de le préparer à partir du chlorure de l'acide d-camphre carbonique, car son action sur l'ammoniaque peut être réalisée facilement à basse température et nous avons montré que son hydratation régénère l'acide sans modification du pouvoir rotatoire initial.

Cette méthode nous a permis de préparer de même le d-anilido-camphre qui était inconnu.

Nous avons pu confirmer que la copulation de l'oxyméthylène camphre et de l'acide camphre carbonique avec le chlorure de phényldiazonium conduit toujours à la monophénylhydrazone de la camphoquinone.

Par contre, avec l'amidocamphre et l'anilidocamphre nous avons réussi à orienter la condensation en faisant

varier le pH du milieu réactionnel : en solution alcaline, il se forme encore l'arylhydrazone de la camphoquinone, mais, en milieu neutre ou légèrement acétique, nous avons pu obtenir les dérivés azoïques.

Enfin le cyanocamphre et le benzoylcamphre conduisent aux azoïques correspondants quelles que soient les conditions expérimentales.

Nous avons ainsi préparé, à titre d'exemple, les dérivés suivants dont deux seulement étaient déjà connus :

DERIVES DU d-AMIDOCAMPHRE :

	F	$[\alpha]_D$
l-3-phénylazo-3-amidocamphre	117°	— 95°
l-3-p-tolylazo-3-amidocamphre	175°	— 93°

DERIVES DU d-ANILIDOCAMPHRE :

	F	$[\alpha]_D$
l-3-phénylazo-3-anilidocamphre	126°	— 84°
l-3-p-tolylazo-3-anilidocamphre	132°	— 63°

DERIVES DU d-CYANOCAMPHRE :

	F	$[\alpha]_D$
l-3-phénylazo-3-cyanocamphre	155°	— 395°
l-3-o-tolylazo-3-cyanocamphre	87-88°	— 425°
l-3-m tolylazo-3-cyanocamphre	121°	— 348°
l-3-p-tolylazo-3-cyanocamphre	139°	— 320°
l-3-p-nitrophénylazo-3-cyanocamphre	188°	— 662°
l-3-α-naphtylazo-3-cyanocamphre	129°	— 114°
l-3-β-naphtylazo-3-cyanocamphre	125°	— 452°

DERIVES DU d-BENZOYLCAMPHRE

Les termes initiaux de la condensation sont tous lévogyres et forment une famille homogène; ils se transforment plus ou moins facilement en donnant une deuxième série de corps tous doués d'une activité optique de signe contraire, dans laquelle chaque terme présente un point de fusion et un pouvoir rotatoire beaucoup plus élevés que ceux de son isomère. Nous n'avons observé aucun cas de la transformation inverse.

	F	$[\alpha]_D$
l-3-iso-phénylazo-3-benzoylcamphre	95°	— 510°
l-3-iso-o-tolylazo-3-benzoylcamphre	117°	— 169°
l-3-iso-m-tolylazo-3-benzoylcamphre	98°	— 428°
l-3-iso-p-tolylazo-3-benzoylcamphre	141°	— 382°
l-3-iso-α-naphtylazo-3-benzoylcamphre	150-152°	— 383°
l-3-iso-β-naphtylazo-3-benzoylcamphre	148-150°	— 423°
d-3-phénylazo-3-benzoylcamphre	175°	+ 937°
d-3-o-tolylazo-3-benzoylcamphre	182°	+ 442°
d-3-m-tolylazo-3-benzoylcamphre	148°	+ 850°
d-3-p-tolylazo-3-benzoylcamphre	158°	+ 899°
d-3-α-naphtylazo-3-benzoylcamphre	168°	+ 650°
d-3-β-naphtylazo-3-benzoylcamphre	166°	+ 880°

Les quelques corps obtenus dans chaque famille laissent entrevoir la possibilité d'accroître facilement leur nombre en mettant en œuvre les nombreuses bases très variées utilisées pour la préparation des matières colorantes, certaines permettant d'introduire ensuite un deuxième groupement azoïque. Il serait d'ailleurs vraisemblablement possible d'étendre cette réaction à d'autres dérivés α-substitués du camphre.

La constitution de ces substances a posé pour nous un problème assez délicat. En effet, la réduction de ces dérivés avec formation d'arylhydrazine et régénération du copulant ne correspond pas au processus normal de la coupure des azoïques aromatiques; nous avons été ainsi amené à faire une étude plus approfondie de leurs propriétés chimiques. Nous les avons comparés aux diazoéthers de Dimroth et Hartmann : comme eux, ils présentent la particularité d'être scindés à froid par l'acide chlorhydrique anhydre ou même par le β-naphtol. Toutefois ces résultats ne permettent pas de préciser leur constitution et nous avons fait appel à l'étude des spectres d'absorption dans l'infrarouge.

La structure diazoéther impliquant le blocage d'une fonction cétone sous forme énolique, le problème de la constitution de nos dérivés est lié à l'existence et à l'identification des bandes cétoniques. Nous avons comparé leurs

spectres à ceux des substances-mères les plus caractéristiques, le camphre, le cyanocamphre et les deux benzoylcamphres : tous ces spectres, excepté celui du benzoylcamphre énolique, présentent la bande cétonique du camphre (1745 cm^{-1}) et les spectres des deux benzoylcamphres renferment dans la même région une bande aussi intense (1665 cm^{-1}) due au = CO du groupement benzoyle. Les spectres de nos substances présentent dans tous les cas la bande cétonique du camphre et, en plus, la bande cétonique du groupement benzoyle pour les dérivés du benzoylcamphre. La netteté de ce résultat nous a décidé à adopter la structure azoïque pour les produits de la condensation des sels de diazonium avec les dérivés α-substitués du camphre.

Dans le cas des dérivés du benzoylcamphre, l'existence de deux séries parallèles de dérivés nous a posé un nouveau problème de structure. La migration du substituant azoïque dans le noyau du camphre paraissant peu probable, cette isomérie doit être vraisemblablement de nature stéréochimique. L'inversion systématique du pouvoir rotatoire d'une série à l'autre permet de comparer cette isomérie à celle du bornéol et de l'isobornéol; pour cette raison, nous avons proposé de les considérer comme des isomères cis-trans par rapport aux cycles du camphre.

Le but de notre travail était la préparation de substances colorées douées du pouvoir rotatoire en vue de l'étude de leurs propriétés optiques.

Parmi les nombreux dérivés azoïques du camphre obtenus, nous avons limité notre choix à quelques corps types. Nous avons pris un seul exemple parmi les dérivés de l'amidocamphre, de l'anilidocamphre et du cyanocamphre; par contre nous avons tenu à effectuer une étude plus approfondie dans la série du benzoylcamphre, où nous avons choisi deux dérivés lévogyres pour les comparer aux isomères dextrogyres correspondant :

Phénylazo-amidocamphre
Phénylazo-anilidocamphre
Phénylazo-cyanocamphre
Iso-phénylazo-benzoylcamphre
Iso-p-tolylazo-benzoylcamphre
Phénylazo-benzoylcamphre
p-Tolylazo-benzoylcamphre

Pour chaque corps, les résultats de l'étude polarimétrique (pouvoir rotatoire et dichroïsme) ont été portés sur un graphique où nous avons tracé la courbe d'absorption pour situer le phénomène. Tous traduisent nettement l'effet Cotton, qui se manifeste dans la région violette du spectre : à l'intérieur de la bande d'absorption, le pouvoir rotatoire décroît, s'annule, puis change de signe, tandis que le dichroïsme passe par un maximum pour une longueur d'onde voisine du maximum d'absorption. Pour quelques corps, la position de la bande d'absorption situe le phénomène à la limite de nos moyens d'investigation vers l'ultraviolet; bien que les courbes ne soient pas absolument complètes, la partie tracée ne laisse cependant aucun doute sur son existence.

Il serait évidemment intéressant de poursuivre ces recherches dans le proche ultraviolet : c'est le travail que nous comptons entreprendre dès que nous serons en possession de l'équipement nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

1 Biot, *Ann. Chim. Phys.* 1860, **59**, 206.

2 Cotton, *Thèse Sc. Paris* 1896.

3 Mathieu J. P., *J. Phys. Rad.* 1936, **7**, 138.

4 Djerassi, *Bull. Soc. Chim.* 1957, **6**, 741.

5 Mathieu J. P., *Bull. Soc. Chim.* 1936, **5**, 251,463.

6 Mc Dowel, *Phys. Rev.* 1905, **20**, 163.
Lifschitz, Z., *Phys. Chem.* 1923, **105**, 27.

7 Wedeneewa, *Ann. der Phys.* 1923, **72**, 122.

8 Mitchell, *J. Chem. Soc.* 1928, 3258.

9 Techugaeff, *J. Russ. Phys. Chem Soc.* 1903, **35** 1116.
J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1904, **36**, 998.
Ber. 1909, **42**, 1244.

10 Bishop, Claisen et Sinclair, *Ber.* 1889, **22**, 533.
Lieb. Ann. 1894, **281**, 314.

11 Haller, *C. R. Acad. Sc.* 1903, **136**, 1222.

12 Pope et Read, *J. Chem. Soc.* 1903, **95**, 171.

13 Singh et Badhuri, *Chem. Zbl.* 1931,, **1**, 1753.

14 Baubigny, *Ann. Chim. Phys.* 1870, 221.

16 Betti, *Ber.* 1899, **32**, 1995.

16 Betti, *Ber.* 1899, 32, 1995.

17 Einhorn et Feibelmann, *Ann. Chem.* 361, 156.

18 Glower et Lowry, *J. Chem. Soc.* 1904, **101**, 906.

19 Staudinger, *Ber.* 1920, **53**, 1113.

20 Haller, *Th. Sc. Phys. Paris* 1878, 109.

21 Palfray, *Ann. Chim.* 1923, **20**, 297.

22 Bishop, Claisen et Sinclair, *Lieb. Ann.* 1894, **281**, 320.

23 Lapworth, *J. Chem. Soc.* 1900, **77**, 1053.

24 Haller et Minguin, *C. R. Acad. Sc.* 1892, **115**, 97.

25 Millon, *J. Am. Chem. Soc.* 1948, **70**, 2802.

26 Forster, *J. Chem. Soc.* 1901, **79**, 1531.

27 Palfray, *Bull. Soc. Chim.* 1931, **49**, 1531.
28 Feofilaktov, *Zh. Obsh. Khim.* 1951, **21**, 362.
Chem. Abstr. 1951, 7551; 1952, 12707.
29 Dimroth et Hartmann, *Ber.* 1908, **41**, 4020.
30 Forster, *J. Chem. Soc.* 1903, **83**, 98.
31 Cotton, *Ann. Chim. Phys.* 1896, **8**, 347.
32 Bruhat, *Bull. Soc. Chim.* 1930, **47**, 251.
33 Bruhat, *Ann. Phys.* 1915, **111**, 241.
34 Birebent, *C. R. Acad. Sci.* 1956, **242**, 578.
35 Lowry, *J. Chem. Soc.* 1932, 2654.
36 Kuhn, *Z. Phys. Chem.* 1931, **712**, 389.
37 Bedos et Bertrand, *C. R. Acad. Sci.* 1954, **239**, 498

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.

PREMIERE PARTIE. — CONDENSATION DE QUELQUES DERIVES DU CAMPHRE AVEC LES SELS DE DIAZONIUM 7

CHAPITRE Ier. — OXYMETHYLENE CAMPHRE ET ACIDE CAMPHRE CARBONIQUE.

Préparation de l'oxyméthylène camphre 9
Préparation de l'acide camphre carbonique 10
Action des sels de diazonium sur l'oxyméthylène camphre et sur l'acide camphre carbonique 11

CHAPITRE II. — 3-AMIDOCAMPHRE 13

Préparation de l'amidocamphre 14
Dérivés azoïques de l'amidocamphre 15

CHAPITRE III. — 3-ANILIDOCAMPHRE 19

Préparation de l'anilidocamphre 19
Dérivés azoïques de l'anilidocamphre 20

CHAPITRE IV. — 3-CYANOCAMPHRE 23

Préparation du cyanocamphre 23
Dérivés azoïques du cyanocamphre 24

CHAPITRE V. — 3-BENZOYLCAMPHRE 31

Préparation du benzoylcamphre 31
Dérivés azoïques du benzoylcamphre 32

CHAPITRE VI. — CONSTITUTION 41

Etude chimique.

Action des réducteurs 42

Action des radiations ultraviolettes 42

Comparaison avec les diazoéthers 43

Discussion des résultats 45

Spectres infrarouge.

Camphre, cyanocamphre, phénylazo-cyanocamphre.. 46

Benzoylcamphres 48

Dérivés du benzoylcamphre 49

DEUXIEME PARTIE. — PROPRIETES OPTIQUES DES DERIVES AZOIQUES DU CAMPHRE 53

CHAPITRE Ier.

Etude de l'absorption 55

Etude polarimétrique 57

A) Appareillage :

a) Polarimètre 57

b) Sources de lumière 57

c) Cuves 58

B) Mesures polarimétriques 59

CHAPITRE II.

Exposé des résultats expérimentaux — courbes d'absorption de dispersion rotatoire et de dichroïsme circulaire 61

RESUME ET CONCLUSIONS 73

BIBLIOGRAPHIE 75

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

L'Antiferromagnétisme

Vu et approuvé :

Toulouse, le 3 octobre 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

E. DURAND.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

DOTTIN.

Imp. du Sud, 24, rue de Négreneys. — Toulouse.
Dépôt légal n. 131. — Novembre 1961.